

L12 ANSWER 1 OF 3 CAPLUS COPYRIGHT 2004 ACS on STN  
 AN 2003:239914 CAPLUS  
 DN 138:264106  
 ED Entered STN: 28 Mar 2003  
 TI Coating composition for manufacture of porous insulating silica film in wiring structure in semiconductor device  
 IN Hanahata, Hiroyuki; Ioka, Takaaki  
 PA Asahi Kasei Corporation, Japan  
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 17 pp.  
 CODEN: JKXXAF  
 DT Patent  
 LA Japanese  
 IC ICM C09D183-02  
 ICS C09D001-00; C09D005-25; C09D183-04; C09D201-00; H01L021-312  
 CC 76-3 (Electric Phenomena)  
 Section cross-reference(s): 37  
 FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI <u>JP 2003089768</u>	A2	20030328	JP 2001-283571	20010918 <--
PRAI JP 2001-283571		20010918		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
JP 2003089768	ICM	C09D183-02
	ICS	C09D001-00; C09D005-25; C09D183-04; C09D201-00; H01L021-312

AB The composition comprises (A) silica precursors containing (1) Si(OR)<sub>4</sub>, their hydrolyzates, and/or their polycondensation products and (2) R<sub>2</sub>Si(OR)<sub>2</sub> and/or R<sub>2</sub>Si(OR), their hydrolyzates, and/or their polycondensation products (R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = monovalent organic residue) to satisfy Si molar fraction in (2) to total Si in (1) and (2) 1-50 mol%, (B) linear or branched block copolymer-containing organic polymers, and (C) solvents of alcs., ketones, amides, and/or esters. The porous insulating film is manufactured by coating a substrate with the composition, forming a silica/organic polymer composite film by gelation of the silica precursors, and removing the organic polymers from the composite film. The porous film has low specific dielec. constant and high durability in chemical mech. polishing in Cu wiring process for semiconductor device fabrication and scarcely generates pollutant gases in via-hole formation.

ST semiconductor device wiring porous silica insulator film; silica precursor org. polymer coating insulator manuf; alkoxysilane block copolymer coating silica film manuf

IT Silanes

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)  
 (alkoxy; alkoxysilane- and block copolymer-containing coating composition for manufacture of porous insulating silica film in wiring structure in semiconductor device)

IT Dielectric films  
 Semiconductor devices  
 Sol-gel processing  
 (alkoxysilane- and block copolymer-containing coating composition for manufacture of porous insulating silica film in wiring structure in semiconductor device)

IT Polyoxyalkylenes, processes  
 RL: CPS (Chemical process); NUU (Other use, unclassified); PEP (Physical, engineering or chemical process); PROC (Process); USES (Uses)  
 (block; alkoxysilane- and block copolymer-containing coating composition for manufacture of porous insulating silica film in wiring structure in semiconductor device)

IT Porous materials  
(films; alkoxysilane- and block copolymer-containing coating composition for  
manufacture of porous insulating silica film in wiring structure in  
semiconductor device)

IT Films  
(porous; alkoxysilane- and block copolymer-containing coating composition  
for  
manufacture of porous insulating silica film in wiring structure in  
semiconductor device)

IT Polysiloxanes, preparation  
RL: IMF (Industrial manufacture); RCT (Reactant); PREP (Preparation); RACT  
(Reactant or reagent)  
(silicate-, silica precursor; alkoxysilane- and block copolymer-containing  
coating composition for manufacture of porous insulating silica film in  
wiring  
structure in semiconductor device)

IT 106392-12-5, Polyethylene glycol-polypropylene glycol block copolymer  
RL: CPS (Chemical process); NUU (Other use, unclassified); PEP (Physical,  
engineering or chemical process); PROC (Process); USES (Uses)  
(alkoxysilane- and block copolymer-containing coating composition for  
manufacture of  
porous insulating silica film in wiring structure in semiconductor  
device)

IT 7631-86-9P, Silica, uses  
RL: DEV (Device component use); IMF (Industrial manufacture); TEM  
(Technical or engineered material use); PREP (Preparation); USES (Uses)  
(alkoxysilane- and block copolymer-containing coating composition for  
manufacture of  
porous insulating silica film in wiring structure in semiconductor  
device)

IT 88029-68-9P, Dimethyldiethoxysilane-tetraethoxysilane copolymer  
RL: IMF (Industrial manufacture); RCT (Reactant); PREP (Preparation); RACT  
(Reactant or reagent)  
(silica precursor; alkoxysilane- and block copolymer-containing coating  
composition for manufacture of porous insulating silica film in wiring  
structure  
in semiconductor device)

IT 78-10-4, Tetraethoxysilane 1825-62-3, Trimethylethoxysilane  
RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)  
(silica precursor; alkoxysilane- and block copolymer-containing coating  
composition for manufacture of porous insulating silica film in wiring  
structure  
in semiconductor device)

RN 106392-12-5  
RN 7631-86-9P  
RN 88029-68-9P  
RN 78-10-4  
RN 1825-62-3

L12 ANSWER 2 OF 3 WPIX COPYRIGHT 2004 THE THOMSON CORP on STN  
AN 2003-323939 [31] WPIX  
DNN N2003-259143 DNC C2003-084479  
TI Application composition for insulating thin-film manufacture, comprises  
silica precursor, organic polymer and solvent each having specific  
composition.

DC L03 U11  
PA (ASAHI) ASahi KASEI KOGYO KK  
CYC 1  
PI JP 2003089768 A 20030328 (200331)\* 17 C09D183-02 <--  
ADT JP 2003089768 A JP 2001-283571 20010918  
PRAI JP 2001-283571 20010918  
IC ICM C09D183-02  
ICS C09D001-00; C09D005-25; C09D183-04; C09D201-00; H01L021-312  
AB JP2003089768 A UPAB: 20030516

NOVELTY - The application composition comprises a silica precursor (A), an organic polymer (B) and a solvent (C). The precursor (A) contains in molar fraction of silicon atom (1-50 mol%) originating in alkoxysilane (II and/or III) with respect to sum total of silicon atom originating in alkoxysilanes (I and II and/or III), respective alkoxysilane hydrolysis substance and polycondensate.

DETAILED DESCRIPTION - The application composition comprises a silica precursor (A), an organic polymer (B) and a solvent (C). The silica precursor contains an alkoxysilane (I) having a general formula  $\text{Si}(\text{OR}_1)_4$ , its hydrolysis substance and a polycondensate and/or an alkoxysilane (II) having a general formula  $\text{R}_2\text{Si}(\text{OR}_1)_2$  and/or alkoxysilane (III) having a general formula  $\text{R}_3\text{Si}(\text{OR}_1)$ , its hydrolysis substance and a polycondensate, where  $\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  are univalent organic group. The organic polymer contains 2 or more linear or branched block copolymer. The solvent is alcohol, ketone, amido and/or ester. The silica precursor contains in molar fraction of silicon atom (1-50 mol%) originating in alkoxysilane (II and/or III) with respect to the sum total of silicon atom originating in alkoxysilane (I), and silicon atom originating in alkoxysilane (II and/or III). INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:

- (1) porous insulating silica thin film;
- (2) wiring structure; and
- (3) semiconductor element.

USE - For porous insulating silica thin film used for wiring structure of semiconductor element (all claimed), and as material for substrate of large scale integrated multi-layer interconnections, optical film, structural material and coating material.

ADVANTAGE - The application composition has excellent mechanical strength and storage stability, and hence provides an extremely high insulating thin film. The insulation silica thin film has excellent surface smoothness, strength and low dielectric constant, and endures excellently the chemical-mechanical polishing (CMP) process in copper wiring process of semiconductor element. The insulating thin film has low contamination gassing amount during beer formation, and does not shrink.

Dwg.0/0

FS CPI EPI

FA AB

MC CPI: L04-C12E

EPI: U11-A08A; U11-C05A1; U11-D03B2

L12 ANSWER 3 OF 3 JAPIO (C) 2004 JPO on STN

AN 2003-089768 JAPIO

TI COATING COMPOSITION FOR PRODUCING ELECTRICAL INSULATING THIN FILM

IN HANABATAKE HIROYUKI; IOKA TAKAAKI

PA ASAHI KASEI CORP

PI JP 2003089768 A 20030328 Heisei

AI JP 2001-283571 (JP2001283571 Heisei) 20010918

PRAI JP 2001-283571 20010918

SO PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined Applications, Vol. 2003

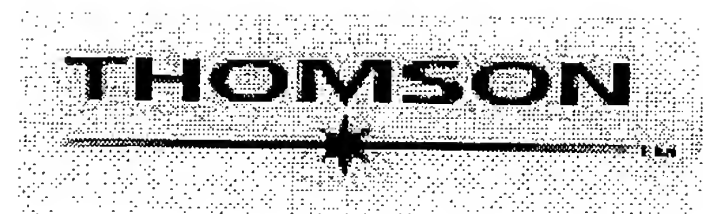
IC ICM C09D183-02

ICS C09D001-00; C09D005-25; C09D183-04; C09D201-00; H01L021-312

AB PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a coating composition for producing an electrical insulating thin film, capable of producing such a porous silica thin film that is low in relative dielectric constant, has mechanical strength sufficiently endurable to a CMP (chemical-mechanical polishing) operation in a copper wiring process for a semiconductor device, and scarcely generates contaminant gas when viae are formed.

SOLUTION: This coating composition for producing the electrical insulating thin film contains a silica precursor, a block copolymer, an acid catalyst, and a solvent, wherein the silica precursor contains a specified amount of silicon atoms which are derived from a monofunctional alkoxysilane and/or a bifunctional alkoxysilane based on an amount of silicon atoms which are derived from a tetrafunctional alkoxysilane.

COPYRIGHT: (C)2003,JPO

**MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):****(19)【発行国】**

日本国特許庁 (JP)

**(19)[ISSUING COUNTRY]**

Japan Patent Office (JP)

**(12)【公報種別】**

公開特許公報 (A)

**(12)[GAZETTE CATEGORY]**

Laid-open Kokai Patent (A)

**(11)【公開番号】**特許 2003-89768(P2003-89768A)  
開**(11)[KOKAI NUMBER]**Unexamined Japanese Patent  
2003-89768(P2003-89768A)**(43)【公開日】**

平成15年3月28日 (2003.3.28)

**(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]**

March 28, Heisei 15 (2003. 3.28)

**(54)【発明の名称】**

絶縁性薄膜製造用の塗布組成物

**(54)[TITLE OF THE INVENTION]**

The application composition for insulating thin film manufacture

**(51)【国際特許分類第7版】**

C09D183/02

1/00

5/25

183/04

201/00

H01L 21/312

**(51)[IPC INT. CL. 7]**

C09D183/02

1/00

5/25

183/04

201/00

H01L 21/312

**【FI】**

C09D183/02

1/00

5/25

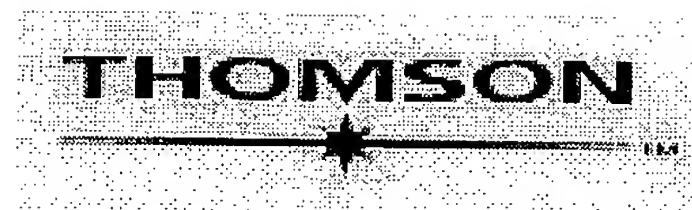
**[FI]**

C09D183/02

1/00

5/25





183/04  
201/00  
H01L 21/312 C

183/04  
201/00  
H01L 21/312 C

【審査請求】 未請求

[REQUEST FOR EXAMINATION] No

【請求項の数】 7

[NUMBER OF CLAIMS] 7

【出願形態】 O.L

[FORM OF APPLICATION] Electronic

【全頁数】 17

[NUMBER OF PAGES] 17

(21) 【出願番号】

(21)[APPLICATION NUMBER]

特 願

Japanese Patent Application

2001-283571(P2001-283571)

2001-283571(P2001-283571)

(22) 【出願日】

(22)[DATE OF FILING]

平成13年9月18日(2001.9.18)

September 18, Heisei 13 (2001. 9.18)

(71) 【出願人】

(71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】

[ID CODE]

000000033

000000033

【氏名又は名称】

[NAME OR APPELLATION]

旭化成株式会社

Asahi kasei Corp.

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72) 【発明者】

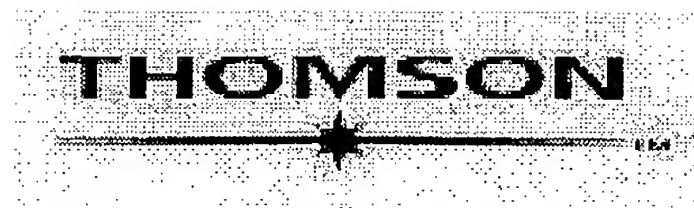
(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

花畑 博之

Hanabatake Hiroyuki



【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

(72) 【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

井岡 崇明

Ioka Takaaki

【住所又は居所】

[ADDRESS OR DOMICILE]

【テーマコード (参考)】

[THEME CODE (REFERENCE)]

4J038

4J038

5F058

5F058

【Fターム (参考)】

[F TERM (REFERENCE)]

4J038 BA022 CB002 CC002 CD002 CE022  
CD002 CE022 CG032 CG142 CG032 CG142 CG162 CG172 DD002 DE002  
CG162 CG172 DD002 DE002 DF012 DF022 DF042 DG032 DH002 DJ012  
DF012 DF022 DF042 DG032 DJ022 DK002 DL021 DL031 DL032 DL111  
DH002 DJ012 DJ022 DK002 JA17 JA33 JA53 KA06 NA17 NA21 PA19 PC02  
DL021 DL031 DL032 DL111 PC03  
JA17 JA33 JA53 KA06 NA17 5F058 BA20 BF46 BH04 BJ02  
NA21 PA19 PC02 PC03  
5F058 BA20 BF46 BH04 BJ02

(57) 【要約】

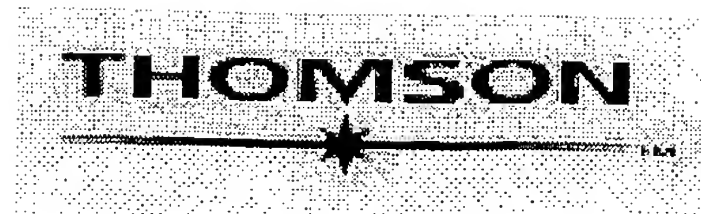
(57)[ABSTRACT OF THE DISCLOSURE]

【課題】

[SUBJECT OF THE INVENTION]

多孔性シリカ薄膜の比誘電率が低く、半導体素子の銅配線工程におけるCMP工程に十分耐える機械的強度を有し、かつビア形成時の汚染ガス発生量の少ない、多孔性シリカ薄膜を提供

The dielectric constant of a porous silica thin film is low, and it has the mechanical strength which bears enough the CMP process in the copper-wiring process of a semiconductor element, and provides the porous silica thin film with less contamination gassing amount at the



する。

time of beer formation.

#### 【解決手段】

4官能性のアルコキシシランに由来する珪素原子に対して1および／または2官能性のアルコキシシランに由来する珪素原子を特定量含むシリカ前駆体と、ブロックコポリマーと、酸触媒および溶媒とを包含することを特徴とする絶縁性薄膜製造用の塗布組成物。

#### [PROBLEM TO BE SOLVED]

It includes the silica precursor which contains the silicon atom which originates in 1 and/or 2 functional alkoxysilane to the silicon atom originating in the alkoxysilane of four functionality by a specific amount, a block copolymer, and an acidic catalyst and the solvent.

The application composition for insulating thin film manufacture characterized by the above-mentioned.

#### 【特許請求の範囲】

#### [CLAIMS]

##### 【請求項1】

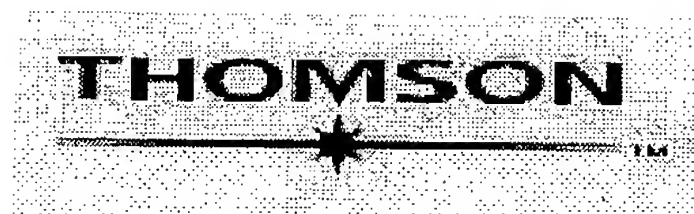
(A) 下記一般式(1)で表されるアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物のうち少なくともともいづれか1種以上と、下記一般式(2)および／または一般式(3)で表されるアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物のうち少なくともともいづれか1種以上を含有するシリカ前駆体であって、一般式(1)で表されるアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物に由来する珪素原子と一般式(2)および／または一般式(3)で表されるアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物に由来する珪素原子の合計に対する一般式(2)および／または一般式(3)の

##### [CLAIM 1]

An application composition for insulating thin film manufacture, in which (A) at least any one 1 or more type of the alkoxysilane expressed with the following general formula (1) and its hydrolyzate, and a polycondensate, the alkoxysilane expressed with the following general formula (2) and/or General formula (3), and

silica precursor containing at least any 1 or more types of the hydrolyzate and a polycondensate, comprising:

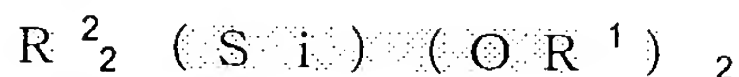
The alkoxysilane expressed with General formula (1), and its hydrolyzate, the alkoxysilane expressed with the silicon atom, General formula (2), and/or General formula (3) originating in a polycondensate, and silica precursor which is the molar fraction of 1 to 50 mol % of the silicon atom originating in them of General formula (2) and/or General



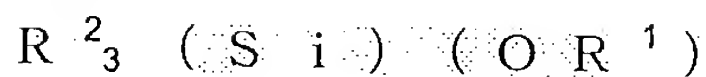
それらに由来する珪素原子のモ  
ル分率が1～50モル%である  
シリカ前駆体と、



(1)

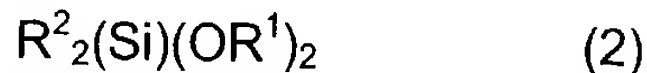


(2)



(3)

formula (3) with respect to the sum total of a  
silicon atom originating in the hydrolyzate and a  
polycondensate,



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は同一でも異な  
っていてもよく、それぞれ1価  
の有機基を表す)

(B) 直鎖状または分岐状の2  
元以上のブロックコポリマーを  
含有する有機ポリマーと、(C)  
アルコール系溶媒、ケトン系溶  
媒、アミド系溶媒およびエステ  
ル系溶媒の群から選ばれた少な  
くとも1種以上の溶媒と、を含  
有することを特徴とする絶縁性  
薄膜製造用塗布組成物。

(In the Formula,  $\text{r}^1$  and  $\text{R}^2$  may be same or  
different, it expresses a respectively  
monovalent organic group.)

(B) The organic polymer containing the 2  
elements or more block copolymer of a linear or  
branch, (C) At least 1 type of solvent chosen  
from the group of alcohol solvent, a ketone  
solvent, the amido type solvent, and ester  
solvent, it contains these.

#### 【請求項2】

請求項1に記載の有機ポリマ  
ーが、少なくとも直鎖状または  
分岐状の2元以上のブロックコ  
ポリマーと末端基の少なくとも  
一つがシリカ前駆体に対して化  
学的に不活性な基である末端封  
鎖された有機ポリマーを含有す  
ることを特徴とする請求項1に  
記載の絶縁性薄膜製造用塗布組  
成物。

#### 【CLAIM 2】

A application composition for insulating thin film  
manufacture of Claim 1, in which the organic  
polymer of Claim 1, it contains at least 2  
elements or more linear or branched block  
copolymers and the organic polymer whose at  
least 1 of a terminal group is a chemically  
inactive group to the silica precursor and by  
which the terminal blockade was carried out.

#### 【請求項3】

#### 【CLAIM 3】

該有機ポリマーが少なくとも1重量%以上の該ブロックコポリマーを包含することを特徴とする請求項1または請求項2に記載の絶縁性薄膜製造用塗布組成物。

A application composition for insulating thin film manufacture of Claim 1 or Claim 2, in which this organic polymer includes this block copolymer more than at least 1weight%.

**【請求項4】**

該絶縁性薄膜製造用塗布組成物が少なくとも一種の酸を含有することを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の絶縁性薄膜製造用塗布組成物。

**[CLAIM 4]**

A application composition for insulating thin film manufacture in any one of Claim 1-3, in which this application composition for insulating thin film manufacture contains at least 1 type of acid.

**【請求項5】**

請求項1～4のいずれかに記載の絶縁性薄膜製造用塗布組成物を基板上に塗布した後に、シリカ前駆体がゲル化してシリカ／有機ポリマー複合体薄膜を得、引き続き該シリカ／有機ポリマー複合体薄膜から有機ポリマーを除去して得られることを特徴とする多孔性の絶縁性シリカ薄膜。

**[CLAIM 5]**

A porous insulating silica thin film, in which after applying the application composition for insulating thin film manufacture in any one of Claim 1-4 on a base plate, the silica precursor gelatinizes and it obtains a silica / organic polymer composite-body thin film, it is obtained by removing an organic polymer from this silica / organic polymer composite-body thin film succeedingly.

**【請求項6】**

請求項5記載の絶縁性シリカ薄膜を用いることを特徴とする配線構造体。

**[CLAIM 6]**

A wiring structure, which uses the insulating silica thin film of Claim 5.

**【請求項7】**

請求項6記載の配線構造体を包含してなる半導体素子。

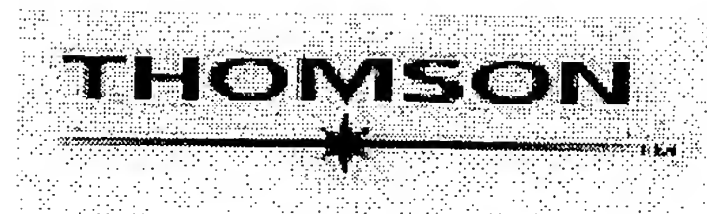
**[CLAIM 7]**

The semiconductor element which includes the wiring structure of Claim 6.

**【発明の詳細な説明】**

**[DETAILED DESCRIPTION OF THE**





## INVENTION]

【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、薄膜の比誘電率が十分に低く、かつ機械的強度が極めて高い絶縁性薄膜を提供することが可能な塗布組成物に関する。

【0002】

## 【従来の技術】

多孔性のシリカは軽量、耐熱性などの優れた特性を有するために、構造材料、触媒担体、光学材料などに幅広く用いられている。例えば近年、多孔性のシリカは誘電率を低くできる、という点から期待を集めている。LSIをはじめとする半導体素子の多層配線構造体用の絶縁薄膜素材としては、従来緻密なシリカ膜が一般的に用いられてきた。

【0003】

しかし近年、LSIの配線密度は微細化の一途をたどっており、これに伴って基板上の隣接する配線間の距離が狭まっている。このとき、絶縁体の誘電率が高いと配線間の静電容量が増大し、その結果配線を通じて伝

[0001]

## [TECHNICAL FIELD OF THE INVENTION]

With this invention, the dielectric constant of a thin film is low enough, and a mechanical strength is related with the application composition which can provide an extremely high insulating thin film.

[0002]

## [PRIOR ART]

Since it has the outstanding properties, such as lightweight and heat resistance, the porous silica is broadly used for a structural material, a catalyst support, optical material, etc.

For example, it attracts anticipation from the point of view that a porous silica can make a dielectric constant low in recent years.

Generally as an insulated thin film raw material for the multilayer-interconnection structures of semiconductor elements including LSI, the silica film precise formerly has been used.

[0003]

However, the miniaturization of the wiring density of LSI is being enhanced and the distance during wiring with which it adjoins on a base plate in connection with this is narrow in recent years.

At this time, if the dielectric constant of a connector insert is high, the electrostatic

達される電気信号の遅延が顕著となるため、問題となっている。このような問題を解決するため、多層配線構造体用の絶縁膜の素材として、誘電率のより低い物質が強く求められている。一方、配線材料として、従来のアルミニウムに代わって、より低抵抗な銅が使われ始めていることも誘電率のより低い物質が求められる理由となっている。

capacitance during wiring will increase, and since delay of the electrical signal communicated through wiring as a result becomes remarkable, it has been a problem.

In order to solve such a problem, the lower matter of a dielectric constant is strongly called for as a raw material of the insulation film for multilayer-interconnection structures.

On the other hand, as a wiring material, it replaces the aluminum of the past, that lower resistance copper is also beginning to be used. Is the reason the lower matter of a dielectric constant is called for.

#### 【0004】

特開平5-85762号公報や国際公開(WO)第99/03926号パンフレットには一般的なアルコキシシランと有機ポリマーの混合系から、誘電率が極めて低く、均一細孔および細孔分布を持った多孔性のシリカを得ようとする方法が開示されている。また特開平4-285081号公報には、アルコキシシランのゾル-ゲル反応を特定の有機ポリマーを共存させて行い、均一な孔径を有する多孔性のシリカを得ようとする方法が開示されている。

#### [0004]

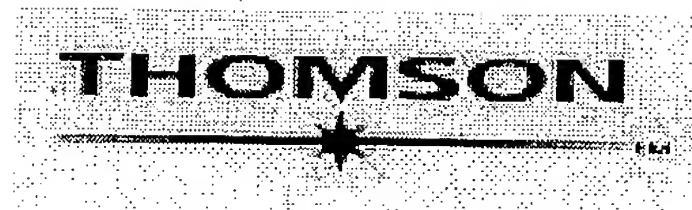
From the mixture type of the common alkoxysilane in Unexamined-Japanese-Patent No. 5-85762, or international publication (WO) 99th / No. 03926 pamphlet, and an organic polymer, a dielectric constant is very low and the method of obtaining a porous silica with a uniform pore and pore distribution is disclosed. Moreover, it lets a specific organic polymer exist in Unexamined-Japanese-Patent No. 4-285081 together, and performs sol-gel reaction of an alkoxysilane in it, and the method of obtaining the porous silica which has a uniform pore size is disclosed.

#### 【0005】

さらに、特開2001-49177号公報には2官能性および/または3官能性のアルコキシシランの仕込み量が4官能性の

#### [0005]

Furthermore, in Unexamined-Japanese-Patent No. 2001-49177, it controls so that the amount of preparations of the alkoxysilane of bifunctional and/or trifunctional property



アルコキシシランの仕込み量より多くなるように制御し、さらに有機ポリマーにブロックコポリマーを用いることで、誘電率特性、吸水性に優れ、かつ空隙サイズが小さい低密度膜を形成する方法が開示されている。

**【0006】**

しかしながら、いずれの方法でも比誘電率が十分に低くかつ経時的に安定であり、かつCMP工程に耐えるような、十分な機械的強度を有する多孔性シリカは得られていない状況にある。尚、本発明においてCMP工程とは、エッチング加工により形成された絶縁薄膜中の溝に配線となる銅を埋め込む場合に、絶縁薄膜上の余分の銅を表面を研磨して平坦化する工程のことである。この工程では、絶縁薄膜のみならず、該薄膜上のバリアー薄膜（通常は絶縁薄膜上に数百～数千Åの酸化ケイ素を堆積させる）の両方に、圧縮応力とシヤア応力とがかかるため、絶縁薄膜には機械的強度が必要とされる。

**【0007】**

さらに、一般にこれらのシリカ／有機ポリマー複合体から有機ポリマーを加熱により除去しようとする場合、450℃以上の加熱温度が必要であることが半

increases more than the amount of preparations of the alkoxysilane of four functionality, furthermore, by using a block copolymer for an organic polymer, it excels in a dielectric-constant property and water absorptivity, and the method of forming a low density film with small pore size is disclosed.

**[0006]**

However, the dielectric constant of any method is low enough and time-dependently stable.

And the porous silica which has sufficient mechanical strength which bears a CMP process is in the situation which is not acquired. In addition, in this invention, a CMP process is a process which grinds the surface and planarizes excessive copper on an insulated thin film, when embedding copper which is wiring the slot in the insulated thin film formed of etching machining.

In this process, since a compressive stress and shear stress are applied not only to an insulated thin film but to both barrier thin film on this thin film (it usually deposits the silicon oxide of the several hundred - several thousand Angstrom on an insulated thin film), a mechanical strength is needed for an insulated thin film.

**[0007]**

Furthermore, when heat generally tended to remove an organic polymer from these silicas / organic polymer composite bodies, it had become the major restrictions on a semiconductor-element manufacture process

導体素子製造プロセス上の大きな制約になっていた。例えば、半導体素子製造プロセスにおいて金属配線の酸化および結晶成長、熱ストレス等を考慮すると、加熱温度の上限は400℃付近、かつ非酸化性の雰囲気推奨されている。しかし、この加熱条件では、上記のシリカ/有機ポリマー複合体は大部分の有機ポリマーが残存、またはチャー化してしまい、たとえば多層配線構造を作成する場合、下層中に残存した有機ポリマー由来のガスが下層から発生し上層の接着力低下や剥離を引き起こす可能性がある。

**【0008】**

これを解決するため熱的に分解しやすい有機ポリマーを使用するという手段も検討されているが、熱的に有機ポリマーが鋭敏すぎて、取り扱いが著しく危険であったり、ゾルゲル反応触媒によって分子量が低下して成膜性が劣化したり、またシリカ前駆体との相溶性が悪いため、塗布溶液中で沈殿を生じたり、成膜時に分解/揮発して膜が緻密化するなどの問題が生じ、多孔性シリカの作成は困難であった。

**【0009】**

that the heating temperature of 450 degrees C or more is required.

For example, if oxidation and crystal growth of metal wiring, a heat stress, etc. are considered in a semiconductor-element manufacture process, near 400 degree C and a non-oxidizing atmosphere are recommended to the upper limit of heating temperature.

However, on this heat condition, the gas derived from an organic polymer by which most organic polymers remained in the sublayer survival or when it char-ized, for example, the multilayer-interconnection structure was made occurs from a sublayer, and above-mentioned silica / organic polymer composite body may cause an upper adhesive-strength decline and exfoliation.

**[0008]**

In order to solve this, means to use the organic polymer which is easy to degrade thermally are also examined.

However, the organic polymer was too sharp thermally and handling was remarkably dangerous.

By the sol-gel reaction catalyst, molecular weight falls and the film-forming property degrades, moreover, since the compatibility with the silica precursor is bad, it produces precipitation in an application solution, at the time of film-forming, it degraded/volatilized, the problem of a film compacting arose, and creation of a porous silica was difficult.

**[0009]**



**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記問題を解決するものであって、多孔性の絶縁性シリカ薄膜の比誘電率が低くて安定で、かつ機械的強度が高く、半導体素子の銅配線工程におけるCMP工程に十分耐え、さらにビア工程における分解ガスの発生が少ない、多孔性の絶縁性シリカ薄膜製造用塗布組成物を提供するものである。

**【0010】****【課題を解決するための手段】**

上記の問題点を解決すべく、鋭意検討を重ねた結果、絶縁性薄膜製造用塗布組成物中に含有される1官能性および/または2官能性のアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物に由来する珪素原子のモル数を4官能性のアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物に由来する珪素原子のモル数より多くなるように制御したシリカ前駆体と、特定の有機ポリマーと、特定の溶媒とを含有する絶縁性薄膜製造用塗布組成物が上記課題を解決することを見出し本発明を完成した。

**【0011】****[PROBLEM TO BE SOLVED BY THE INVENTION]**

This invention solves the above-mentioned problem, comprised such that the dielectric constant of a porous insulating silica thin film is low, and it is stable, and a mechanical strength is high, and it bears enough the CMP process in the copper-wiring process of a semiconductor element, and provides the porous application composition for insulating silica thin film manufacture with less generating of the cracked gas in a beer process more.

**[0010]****[MEANS TO SOLVE THE PROBLEM]**

It repeated earnest examination that it should solve the above-mentioned problem.

As a result, contained in the application composition for insulating thin film manufacture, a monofunctional and/or bifunctional alkoxy silane, and

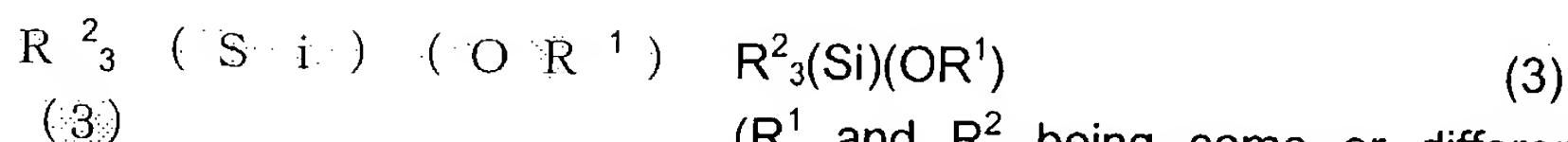
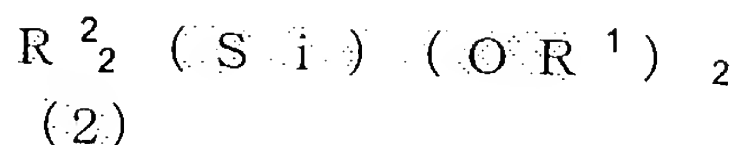
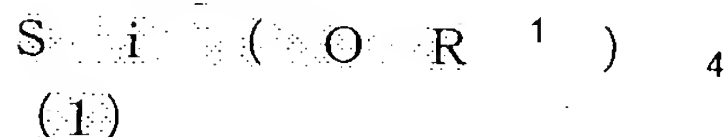
Silica precursor which controlled the number-of-moles of the silicon atom originating in the hydrolyzate and a polycondensate to increase more than the number-of-moles of the silicon atom originating in alkoxy silane of four functionality and its hydrolyzate, and a polycondensate, it discovered that the application composition for insulating thin film manufacture containing a specific organic polymer and the specific solvent solved the above-mentioned problem, and perfected this invention.

**[0011]**



本発明の上記およびその他の諸目的、諸特性ならびに諸利益は、以下に述べる詳細な説明および請求範囲の記載から明らかになる。即ち本発明は、

1、(A) 下記一般式(1)で表されるアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物のうち少なくともいずれか1種以上と、下記一般式(2)および/または一般式(3)で表されるアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物のうち少なくともいずれか1種以上を含有するシリカ前駆体であって、一般式(1)で表されるアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物に由来する珪素原子と一般式(2)および/または一般式(3)で表されるアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物に由来する珪素原子の合計に対する一般式(2)および/または一般式(3)のそれらに由来する珪素原子のモル分率が1～50モル%であるシリカ前駆体と、



(式中、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は同一でも異な  
っていてもよく、それぞれ1価

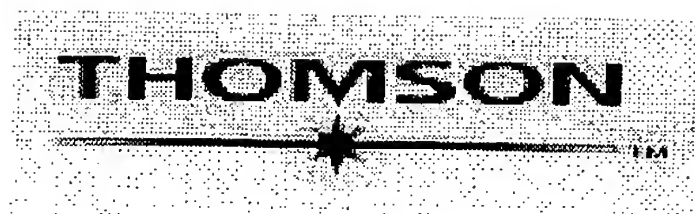
The above of this invention and many other objectives, many properties, and many profits become as is evident from the detailed explanation which it describes below, and the publication of a generic claim.

Namely, this invention, it is the silica precursor containing at least any one 1 or more type of the alkoxysilane expressed with 1(A) following general formula (1) and its hydrolyzate, and a polycondensate, and at least any one 1 or more type of the alkoxysilane expressed with the following general formula (2) and/or General formula (3) and its hydrolyzate, and a polycondensate, comprised such that silica precursor which is the molar fraction of 1 to 50 mol % of the silicon atom originating in these of General formula (2) with respect to the sum total of the silicon atom originating in the alkoxysilane expressed with the silicon atom, General formula (2), and/or General formula (3) originating in the alkoxysilane expressed with General formula (1) and its hydrolyzate, and a polycondensate and its hydrolyzate, and a polycondensate, and/or General formula (3), si



( $\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  being same or different in the Formula.)

It expresses a respectively monovalent organic



の有機基を表す)

(B) 直鎖状または分岐状の2元以上のブロックコポリマーを含有する有機ポリマーと、(C) アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒およびエステル系溶媒の群から選ばれた少なくとも1種以上の溶媒と、を含有することを特徴とする絶縁性薄膜製造用塗布組成物。

2、1に記載の有機ポリマーが、少なくとも直鎖状または分岐状の2元以上のブロックコポリマーと末端基の少なくとも一つがシリカ前駆体に対して化学的に不活性な基である末端封鎖された有機ポリマーを含有することを特徴とする1に記載の絶縁性薄膜製造用塗布組成物。

3、該有機ポリマーが少なくとも1重量%以上の該ブロックコポリマーを包含することを特徴とする1または2に記載の絶縁性薄膜製造用塗布組成物。

4、該絶縁性薄膜製造用塗布組成物が少なくとも一種類の酸を含有することを特徴とする1～3のいずれかに記載の絶縁性薄膜製造用塗布組成物。

5、1～4のいずれかに記載の絶縁性薄膜製造用塗布組成物を基板上に塗布した後に、シリカ前駆体がゲル化してシリカ/有

group.)

(B) The organic polymer containing the 2 elements or more block copolymer of a linear or branch, (C) Contain at least 1 type of solvent chosen from the group of alcohol solvent, a ketone solvent, the amido type solvent, and ester solvent.

The application composition for insulating thin film manufacture characterized by the above-mentioned.

2.

The organic polymer of 1, at least 2 elements or more linear or branch block copolymer

The organic polymer whose at least 1 terminal group is a chemically inactive group to the silica precursor and by which the terminal blockade was carried out

It contains these.

The application composition for insulating thin film manufacture of 1 characterized by the above-mentioned.

3.

This organic polymer includes this block copolymer more than at least 1weight%.

The application composition for insulating thin film manufacture of 1 or 2 characterized by the above-mentioned.

4.

This application composition for insulating thin film manufacture contains at least 1 type of acid.

The application composition for insulating thin film manufacture in any one of 1-3 characterized by the above-mentioned.

5.

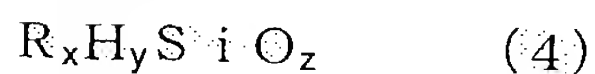
機ポリマー複合体薄膜を得、引き続き該シリカ／有機ポリマー複合体薄膜から有機ポリマーを除去して得られることを特徴とする多孔性の絶縁性シリカ薄膜。

6、5記載の絶縁性シリカ薄膜を用いることを特徴とする配線構造体。

7、6記載の配線構造体を包含してなる半導体素子に関する。

#### 【0012】

尚、本発明でいう多孔性のシリカとは下記の一般式(4)で表されたものを主成分とした多孔質のものであることを特徴としている。



(Rは炭素数1～8の直鎖状、分岐上および環状のアルキル基、アリール基を表し、 $0 \leq x < 2$ 、 $0 \leq y < 2$ 、 $0 \leq (x+y) < 2$ 、 $1 < z \leq 2$ である)。また、本発明において先記した一般式(1)であらわされるアルコキシシランにおいて、 $Si(OR^1)_4$ を4官能性のアルコキシシランと言い、一般式(2)の $R^2_2(Si)(OR^1)_2$ を2官能性のアルコキシシラン、一般

After applying the application composition for insulating thin film manufacture in any one of 1-4 on a base plate, the silica precursor gelatinizes and it obtains a silica / organic polymer composite-body thin film, it is obtained by removing an organic polymer from this silica / organic polymer composite-body thin film succeedingly.

The porous insulating silica thin film characterized by the above-mentioned.

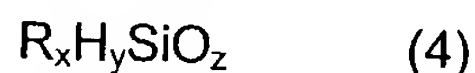
It uses the insulating silica thin film of 6 and 5.

The wiring structure characterized by the above-mentioned.

It is related with the semiconductor element which includes the wiring structure of 7 and 6.

#### [0012]

In addition, about the porous silica as used in the field of this invention, it is characterized by being a porous one which essentially consists of one that was expressed with following General formula (4).

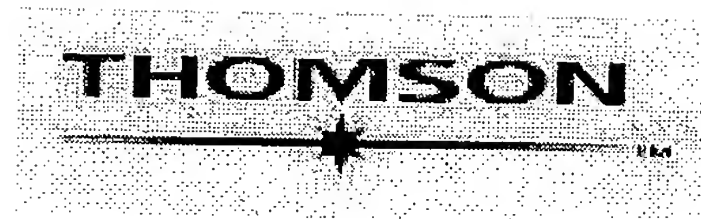


(R expressing a C1-8 linear and branch top and an annular alkyl group, and an aryl group.)

0 It is IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO  $x < 2$ , 0 IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO  $y < 2$ , 0 IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO  $(x+y) < 2$ , and  $1 < z$  IS\_LESS\_THAN\_OR\_EQUAL\_TO 2.

Moreover, in the alkoxysilane expressed with General formula (1) which the point described in this invention,  $Si(OR^1)_4$  called alkoxysilane of four functionality)

It is a bifunctional alkoxysilane about  $R^2_2(Si)(OR^1)_2$  of General formula (2), let



式 (3) の  $R^2_3(Si)(OR^1)$  を 1 官能性のアルコキシシランとする。そしてアルコキシシランが加水分解、重縮合してその縮合率が約 95 % 以上であるものを本発明ではシリカという。

$R^2_3(Si)(OR^1)$  of General formula (3) be the alkoxysilane of monofunctional property. And an alkoxysilane hydrolyzes and polycondenses and the rate of fusing calls a silica what is about 95 % or more in this invention.

## 【0013】

以下に本発明に用いる絶縁性薄膜製造用塗布組成物（以下、塗布組成物と称する）について説明する。本発明に用いる塗布組成物はアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物のうちいずれか 1 種以上を含有するシリカ前駆体 (A) と有機ポリマー (B) および溶媒 (C) とを主成分とする。先ず本発明において用いるシリカ前駆体 (A) について説明する。

## [0013]

It demonstrates below the application composition for insulating thin film manufacture (it calls an application composition hereafter) which it uses for this invention.

The application composition which it uses for this invention has as a main component silica precursor (A), organic polymer (B), and solvent (C) which contain any or 1 or more type among an alkoxysilane and its hydrolyzate, and a polycondensate.

It demonstrates silica precursor (A) which it first uses in this invention.

## 【0014】

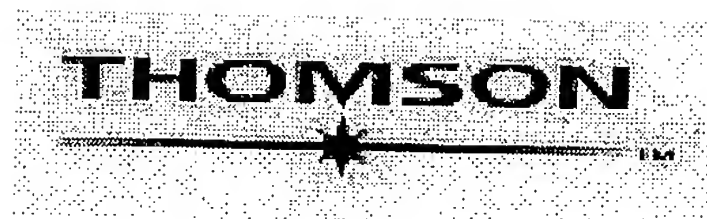
本発明に用いるシリカ前駆体は、4 官能性のアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物のうちいずれか 1 種以上が、2 官能性のアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物のうちいずれか 1 種以上および／または 1 官能性のアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物のうちいずれか 1 種以上に対して特定の割合で含有することを特徴とする。まず、本発明のシリカ前駆体 (A) に用いることができる一般式 (1)

## [0014]

Silica precursor which is used for this invention, any or 1 or more type among the alkoxysilane of four functionality and its hydrolyzate, and a polycondensate, in a bifunctional alkoxysilane and its hydrolyzate, and a polycondensate, it is characterized by containing at specific rate to any or 1 or more type among any alkoxysilane or 1 or more type and/or monofunctional property and its hydrolyzate, and a polycondensate.

First, it describes below the detailed example of the alkoxysilane of four functionality expressed with General formula (1) which can be used for silica precursor (A) of this invention, the





で表される4官能性のアルコキシシラン、一般式(2)で表される2官能性のアルコキシシラン、一般式(3)で表される1官能性のアルコキシシランの具体的な例を以下に記載する。

#### 【0015】

4官能性のアルコキシシランは具体的には、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ(n-プロポキシ)シラン、テトラ(i-プロポキシ)シラン、テトラ(n-ブトキシ)シラン、テトラ(sec-ブトキシ)シラン、テトラ(tert-ブトキシ)シランなどが挙げられる。これら4官能性のアルコキシシランの中でも特に好ましいのがテトラメトキシシラン、テトラエトキシシランである。

#### 【0016】

一般式(2)で表される2官能性のアルコキシシランの具体的な例として、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ(n-プロポキシ)シラン、ジメチルジ(i-プロポキシ)シラン、ジメチルジ(n-ブトキシ)シラン、ジメチルジ(sec-ブトキシ)シラン、ジメチルジ(tert-ブトキシ)シラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジ(n-

bifunctional alkoxy silane expressed with General formula (2), and the alkoxy silane of the monofunctional property expressed with General formula (3).

#### [0015]

As for the alkoxy silane of four functionality, a tetra methoxy silane, a tetra ethoxy silane, a tetra (n- propoxy) silane, a tetra (i- propoxy) silane, a tetra (n- butoxy) silane, a tetra (sec-butoxy) silane, a tetra (tert- butoxy) silane, etc. are mentioned specifically.

A tetra methoxy silane and a tetra ethoxy silane are especially preferable among the alkoxy silane of four these functionality.

#### [0016]

As the detailed example of a bifunctional alkoxy silane expressed with General formula (2), a di methyl dimethoxy silane, a di methyl diethoxy silane, a di methyl di (n- propoxy) silane, a di methyl di (i- propoxy) silane, a di methyl di (n- butoxy) silane, a di methyl di (sec-butoxy) silane, di methyl di (tert- butoxy silane), a di ethyl dimethoxy silane, a di ethyl diethoxy silane, a di ethyl di (n- propoxy) silane, a di ethyl di (i- propoxy) silane, a di ethyl di (n- butoxy) silane, a di ethyl di (sec-butoxy) silane, di ethyl di (tert- butoxy silane), a di propyl dimethoxy silane, a di propyl (n- butoxy) silane,



プロポキシ) シラン、ジエチルジ (i-プロポキシ) シラン、ジエチルジ (n-ブトキシ) シラン、ジエチルジ (sec-ブトキシ) シラン、ジエチルジ (tert-ブトキシ) シラン、ジプロピルジメトキシシラン、ジプロピル (n-ブトキシ) シラン、ジプロピルジエトキシシラン、ジプロピル (sec-ブトキシ) シラン、ジプロピルジ (n-プロポキシ) シラン、ジプロピル (tert-ブトキシ) シラン、ジプロピルジ (i-プロポキシ) シラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジフェニルジ (n-プロポキシ) シラン、ジフェニルジ (i-プロポキシ) シラン、ジフェニルジ (n-ブトキシ) シラン、ジフェニルジ (sec-ブトキシ) シラン、ジフェニルジ (tert-ブトキシ) シラン)、メチルエチルジメトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルエチルジ (n-プロポキシ) シラン、メチルエチルジ (i-プロポキシ) シラン、メチルエチルジ (n-ブトキシ) シラン、メチルエチルジ (sec-ブトキシ) シラン、メチルエチルジ (tert-ブトキシ) シラン)、メチルプロピルジメトキシシラン、メチルプロピルジエトキシシラン、メチルプロピルジ (n-プロポキシ) シラン、メチルプロピ

a di propyl diethoxysilane, a di propyl (sec-butoxy) silane, a di propyl di (n-propoxy) silane, a di propyl (tert-butoxy) silane, a di propyl di (i-propoxy) silane, a di phenyl dimethoxysilane, a di phenyl diethoxysilane, a di phenyl di (n-propoxy) silane, a di phenyl di (i-propoxy) silane, a di phenyl di (n-butoxy) silane, a di phenyl di (sec-butoxy) silane, di phenyl di (tert-butoxy silane), a methyl ethyl dimethoxysilane, a methyl ethyl diethoxysilane, a methyl ethyl di (n-propoxy) silane, a methyl ethyl di (i-propoxy) silane, a methyl ethyl di (n-butoxy) silane, a methyl ethyl di (sec-butoxy) silane, methyl ethyl di (tert-butoxy silane), a methyl propyl dimethoxysilane, a methyl propyl diethoxysilane, a methyl propyl di (n-propoxy) silane, a methyl propyl di (i-propoxy) silane, a methyl propyl di (n-butoxy) silane, a methyl propyl di (sec-butoxy) silane, methyl propyl di (tert-butoxy silane), a methyl phenyl dimethoxysilane, a methyl phenyl diethoxysilane, a methyl phenyl di (n-propoxy) silane, a methyl phenyl di (i-propoxy) silane, a methyl phenyl di (n-butoxy) silane, a methyl phenyl di (sec-butoxy) silane, methyl phenyl di (tert-butoxy silane), an ethyl phenyl dimethoxysilane, an ethyl phenyl diethoxysilane, an ethyl phenyl di (n-propoxy) silane, an ethyl phenyl di (i-propoxy) silane, the alkyl silane which two alkyl groups or an aryl group connected on silicon atoms, such as an ethyl phenyl di (n-butoxy) silane, an ethyl phenyl di (sec-butoxy) silane, and ethyl phenyl di (tert-butoxy silane), is mentioned.

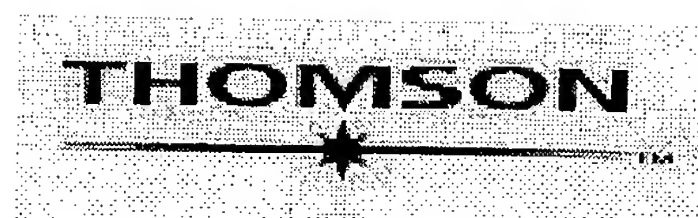
ルジ (i-プロポキシ) シラン、メチルプロピルジ (n-ブトキシ) シラン、メチルプロピルジ (sec-ブトキシ) シラン、メチルプロピルジ (tert-ブトキシ) シラン、メチルフェニルジメトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジ (n-プロポキシ) シラン、メチルフェニルジ (i-プロポキシ) シラン、メチルフェニルジ (n-ブトキシ) シラン、メチルフェニルジ (sec-ブトキシ) シラン、メチルフェニルジ (tert-ブトキシ) シラン、エチルフェニルジメトキシシラン、エチルフェニルジエトキシシラン、エチルフェニルジ (n-プロポキシ) シラン、エチルフェニルジ (i-プロポキシ) シラン、エチルフェニルジ (n-ブトキシ) シラン、エチルフェニルジ (sec-ブトキシ) シラン、エチルフェニルジ (tert-ブトキシ) シラン、などのケイ素原子上に 2 個のアルキル基またはアリール基が結合したアルキルシランなどがあげられる。

## 【0017】

また、メチルビニルジメトキシシラン、メチルビニルジエトキシシラン、メチルビニルジ (n-プロポキシ) シラン、メチルビニルジ (i-プロポキシ) シ

## [0017]

Moreover, a methyl vinyl di methoxysilane, a methyl vinyl di ethoxysilane, a methyl vinyl di (n-propoxy) silane, a methyl vinyl di (i-propoxy) silane, a methyl vinyl di (n-butoxy) silane, a methyl vinyl di (sec-butoxy) silane, methyl vinyl



ラン、メチルビニルジ (n-ブトキシ) シラン、メチルビニルジ (sec-ブトキシ) シラン、メチルビニルジ (tert-ブトキシ) シラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジエトキシシラン、ジビニルジ (n-プロポキシ) シラン、ジビニルジ (i-プロポキシ) シラン、ジビニルジ (n-ブトキシ) シラン、ジビニルジ (sec-ブトキシ) シラン、ジビニルジ (tert-ブトキシ) シラン、などケイ素原子上に1ないし2個のビニル基が結合したアルキルシランなども好適である。

di (tert- butoxy silane), a divinyl dimethoxysilane, di vinyl diethoxysilane, a di vinyl di (n- propoxy) silane, di vinyl di (i- propoxy) silane, a di vinyl di (n- butoxy) silane, a di vinyl di (sec-butoxy) silane, di vinyl di (tert- butoxy silane), etc.

The alkyl silane which the one to two vinyl group connected on the silicon atom is suitable.

#### 【0018】

一般式 (3) で表される1官能性のアルコキシシランの具体例として、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリメチル (n-プロポキシ) シラン、トリメチル (i-プロポキシ) シラン、トリメチル (n-ブトキシ) シラン、トリメチル (sec-ブトキシ) シラン、トリメチル (tert-ブトキシ) シラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリエチル (n-プロポキシ) シラン、トリエチル (i-プロポキシ) シラン、トリエチル (n-ブトキシ) シラン、トリエチル (sec-ブトキシ) シラン、トリエチル (tert-ブトキシ) シラン、トリエチル (tert- butoxy silane), a tri ethyl methoxysilane, a tri ethyl ethoxysilane, a tri ethyl (n- propoxy) silane, a tri ethyl (i- propoxy) silane, a tri ethyl (n- butoxy) silane, a tri ethyl (sec-butoxy) silane, tri ethyl (tert- butoxy silane), a tri propyl methoxysilane, a tri propyl ethoxysilane, a tri propyl (n- propoxy) silane, a tri propyl (i- propoxy) silane, a tri propyl (n- butoxy) silane, a tri propyl (sec-butoxy) silane, tri propyl (tert- butoxy silane), a tri phenyl methoxysilane, a tri phenyl ethoxysilane, a tri phenyl (n- propoxy) silane, a

#### [0018]

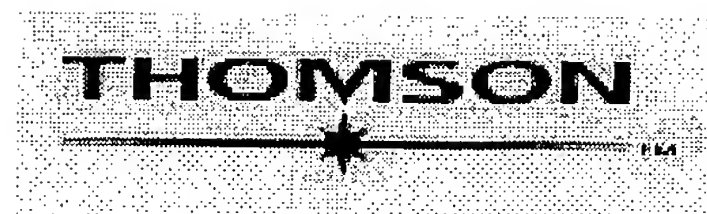
As the example of the alkoxysilane of monofunctional property expressed with General formula (3), a tri methyl methoxysilane, a tri methyl ethoxysilane, a tri methyl (n- propoxy) silane, a tri methyl (i- propoxy) silane, a tri methyl (n- butoxy) silane, a tri methyl (sec-butoxy) silane, tri methyl (tert- butoxy silane), a tri ethyl methoxysilane, a tri ethyl ethoxysilane, a tri ethyl (n- propoxy) silane, a tri ethyl (i- propoxy) silane, a tri ethyl (n- butoxy) silane, a tri ethyl (sec-butoxy) silane, tri ethyl (tert- butoxy silane), a tri propyl methoxysilane, a tri propyl ethoxysilane, a tri propyl (n- propoxy) silane, a tri propyl (i- propoxy) silane, a tri propyl (n- butoxy) silane, a tri propyl (sec-butoxy) silane, tri propyl (tert- butoxy silane), a tri phenyl methoxysilane, a tri phenyl ethoxysilane, a tri phenyl (n- propoxy) silane, a

tert-ブトキシシラン)、トリ  
 プロピルメトキシシラン、トリ  
 プロピルエトキシシラン、トリ  
 プロピル (n-プロポキシ) シ  
 ラン、トリプロピル (i-プロ  
 ポキシ) シラン、トリプロピル  
 (n-ブトキシ) シラン、トリ  
 プロピル (sec-ブトキシ) シ  
 ラン、トリプロピル (tert-  
 ブトキシシラン)、トリフェニル  
 メトキシシラン、トリフェニル  
 エトキシシラン、トリフェニル  
 (n-プロポキシ) シラン、ト  
 リフェニル (i-プロポキシ)  
 シラン、トリフェニル (n-ブ  
 トキシ) シラン、トリフェニル  
 (sec-ブトキシ) シラン、ト  
 リフェニル (tert-ブトキシ  
 シラン)、メチルジエチルメトキ  
 シシラン、メチルジエチルエト  
 キシシラン、メチルジエチル (n  
 -プロポキシ) シラン、メチル  
 ジエチル (i-プロポキシ) シ  
 ラン、メチルジエチル (n-ブ  
 トキシ) シラン、メチルジエチ  
 ル (sec-ブトキシ) シラン、  
 メチルジエチル (tert-ブト  
 キシシラン)、メチルジプロピル  
 メトキシシラン、メチルジプロ  
 ピルエトキシシラン、メチルジ  
 プロピル (n-プロポキシ) シ  
 ラン、メチルジプロピル (i-  
 プロポキシ) シラン、メチルジ  
 プロピル (n-ブトキシ) シラ  
 ン、メチルジプロピル (sec-  
 ブトキシ) シラン、メチルジプ  
 tri phenyl (i- propoxy) silane, a tri phenyl (n-  
 butoxy) silane, a tri phenyl (sec-butoxy) silane,  
 tri phenyl (tert- butoxy silane), a methyl di ethyl  
 methoxysilane, a methyl di ethyl ethoxysilane, a  
 methyl di ethyl (n- propoxy) silane, a methyl di  
 ethyl (i- propoxy) silane, a methyl di ethyl (n-  
 butoxy) silane, a methyl di ethyl (sec-butoxy)  
 silane, methyl di ethyl (tert- butoxy silane), a  
 methyl di propyl methoxysilane, a methyl di  
 propyl ethoxysilane, a methyl di propyl (n-  
 propoxy) silane, a methyl di propyl (i- propoxy)  
 silane, a methyl di propyl (n- butoxy) silane, a  
 methyl di propyl (sec-butoxy) silane, methyl di a  
 propyl (tert- butoxy silane), a methyl di phenyl  
 methoxysilane, a methyl di phenyl ethoxysilane,  
 a methyl di phenyl (n- propoxy) silane, a methyl  
 di phenyl (i- propoxy) silane, a methyl di phenyl  
 (n- butoxy) silane, a methyl di phenyl  
 (sec-butoxy) silane, methyl di phenyl (tert-  
 butoxy silane), an ethyl di methyl  
 methoxysilane, an ethyl di methyl ethoxysilane,  
 an ethyl di methyl (n- propoxy) silane, an ethyl  
 di methyl (i- propoxy) silane, an ethyl di methyl  
 (n- butoxy) silane, an ethyl di methyl  
 (sec-butoxy) silane, ethyl di methyl (tert- butoxy  
 silane), an ethyl di propyl methoxysilane, an  
 ethyl di propyl ethoxysilane, an ethyl di propyl  
 (n- propoxy) silane, an ethyl di propyl (i-  
 propoxy) silane, an ethyl di propyl (n- butoxy)  
 silane, an ethyl di propyl (sec-butoxy) silane,  
 ethyl di a propyl (tert- butoxy silane), an ethyl di  
 phenyl methoxysilane, an ethyl di phenyl  
 ethoxysilane, an ethyl di phenyl (n- propoxy)  
 silane, an ethyl di phenyl (i- propoxy) silane, an  
 ethyl di phenyl (n- butoxy) silane, an ethyl di  
 phenyl (sec-butoxy) silane, ethyl di phenyl (tert-



ロピル (tert-ブトキシシラン)、メチルジフェニルメトキシシラン、メチルジフェニルエトキシシラン、メチルジフェニル (n-プロポキシ) シラン、メチルジフェニル (i-プロポキシ) シラン、メチルジフェニル (n-ブトキシ) シラン、メチルジフェニル (sec-ブトキシ) シラン、メチルジフェニル (tert-ブトキシシラン)、エチルジメチルメトキシシラン、エチルジメチルエトキシシラン、エチルジメチル (n-プロポキシ) シラン、エチルジメチル (i-プロポキシ) シラン、エチルジメチル (n-ブトキシ) シラン、エチルジメチル (sec-ブトキシ) シラン、エチルジメチル (tert-ブトキシシラン)、エチルジプロピルメトキシシラン、エチルジプロピルエトキシシラン、エチルジプロピル (n-プロポキシ) シラン、エチルジプロピル (i-プロポキシ) シラン、エチルジプロピル (n-ブトキシ) シラン、エチルジプロピル (sec-ブトキシ) シラン、エチルジプロピル (tert-ブトキシシラン)、エチルジフェニルメトキシシラン、エチルジフェニルエトキシシラン、エチルジフェニル (n-プロポキシ) シラン、エチルジフェニル (i-プロポキシ) シラン、エチルジフェニル (n-ブトキシ) シラン、エチルジフェニル (sec-ブトキシ) シラン、エチルジフェニル (tert-ブトキシ) silane), a propyl di methyl methoxysilane, a propyl di methyl ethoxysilane, a propyl di methyl (n-propoxy) silane, a propyl di methyl (i-propoxy) silane, a propyl di methyl (n-butoxy) silane, a propyl di methyl (sec-butoxy) silane, propyl di a methyl (tert-butoxy silane), a propyl di ethyl methoxysilane, a propyl di ethyl ethoxysilane, a propyl di ethyl (n-propoxy) silane, a propyl di ethyl (i-propoxy) silane, a propyl di ethyl (n-butoxy) silane, a propyl di ethyl (sec-butoxy) silane, propyl di ethyl (tert-butoxy silane), a propyl di phenyl methoxysilane, a propyl di phenyl ethoxysilane, a propyl di phenyl (n-propoxy) silane, a propyl di phenyl (i-propoxy) silane, a propyl di phenyl (n-butoxy) silane, a propyl di phenyl (sec-butoxy) silane, propyl di phenyl (tert-butoxy silane) phenyl di methyl methoxysilane, a phenyl di methyl ethoxysilane, a phenyl di methyl (n-propoxy) silane, a phenyl di methyl (i-propoxy) silane, a phenyl di methyl (n-butoxy) silane, a phenyl di methyl (sec-butoxy) silane, phenyl di methyl (tert-butoxy silane), a phenyl di ethyl methoxysilane, a phenyl di ethyl ethoxysilane, a phenyl di ethyl (n-propoxy) silane, a phenyl di ethyl (i-propoxy) silane, a phenyl di ethyl (n-butoxy) silane, a phenyl di ethyl (sec-butoxy) silane, phenyl di the ethyl (tert-butoxy silane), a phenyl di propyl methoxysilane, a phenyl di propyl ethoxysilane, a phenyl di propyl (n-propoxy) silane, a phenyl di propyl (i-propoxy) silane, a phenyl di propyl (n-butoxy) silane, a phenyl di propyl (sec-butoxy) silane, phenyl di a propyl (tert-butoxy silane), etc. are mentioned.





ーブトキシ) シラン、エチルジ  
フェニル (s e c-ブトキシ) シ  
ラン、エチルジフェニル (t e  
r t-ブトキシシラン)、プロピ  
ルジメチルメトキシシラン、プ  
ロピルジメチルエトキシシラ  
ン、プロピルジメチル (n-ブ  
ロポキシ) シラン、プロピルジ  
メチル (i-ブロポキシ) シラ  
ン、プロピルジメチル (n-ブ  
トキシ) シラン、プロピルジメ  
チル (s e c-ブトキシ) シラン、  
プロピルジメチル (t e r t-  
ブトキシシラン)、プロピルジエ  
チルメトキシシラン、プロピル  
ジエチルエトキシシラン、プロ  
ピルジエチル (n-ブロポキシ)  
シラン、プロピルジエチル (i  
-ブロポキシ) シラン、プロピ  
ルジエチル (n-ブトキシ) シ  
ラン、プロピルジエチル (s e  
c-ブトキシ) シラン、プロピル  
ジエチル (t e r t-ブトキシシ  
ラン)、プロピルジフェニルメト  
キシシラン、プロピルジフェニ  
ルエトキシシラン、プロピルジ  
フェニル (n-ブロポキシ) シ  
ラン、プロピルジフェニル (i  
-ブロポキシ) シラン、プロピ  
ルジフェニル (n-ブトキシ)  
シラン、プロピルジフェニル (s  
e c-ブトキシ) シラン、プロピ  
ルジフェニル (t e r t-ブトキ  
シシラン) フェニルジメチルメ  
トキシシラン、フェニルジメチ  
ルエトキシシラン、フェニルジ

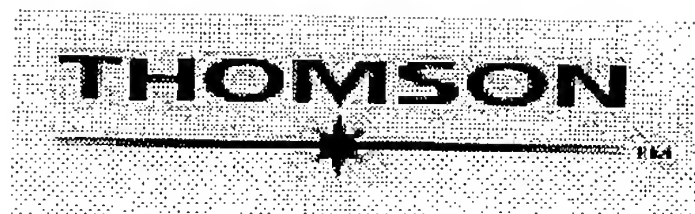
メチル (n-プロポキシ) シラン、フェニルジメチル (i-プロポキシ) シラン、フェニルジメチル (n-ブトキシ) シラン、フェニルジメチル (sec-ブトキシ) シラン、フェニルジメチル (tert-ブトキシ) シラン、フェニルジエチルメトキシシラン、フェニルジエチルエトキシシラン、フェニルジエチル (n-プロポキシ) シラン、フェニルジエチル (i-プロポキシ) シラン、フェニルジエチル (n-ブトキシ) シラン、フェニルジエチル (sec-ブトキシ) シラン、フェニルジエチル (tert-ブトキシ) シラン、フェニルジプロピルメトキシシラン、フェニルジプロピルエトキシシラン、フェニルジプロピル (n-プロポキシ) シラン、フェニルジプロピル (i-プロポキシ) シラン、フェニルジプロピル (n-ブトキシ) シラン、フェニルジプロピル (sec-ブトキシ) シラン、フェニルジプロピル (tert-ブトキシ) シラン) などが挙げられる。

## 【0019】

また、ケイ素原子上に 1~3 個のビニル基が結合したアルキルシランなども好適である。具体的には、トリビニルメトキシシラン、トリビニルエトキシシラン、トリビニル (n-プロポキ

## [0019]

Moreover, the alkyl silane which the 1-3 vinyl group connected on the silicon atom is suitable. Specifically, they are a trivinyl methoxysilane and a trivinyl ethoxysilane, a trivinyl (n-propoxy) silane, a trivinyl (i-propoxy) silane, a trivinyl (n-butoxy) silane, a trivinyl (sec-butoxy)



シ) シラン、トリビニル (i-プロポキシ) シラン、トリビニル (n-ブトキシ) シラン、トリビニル (sec-ブトキシ) シラン、トリビニル (tert-ブトキシ) シラン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルジメチルエトキシシラン、ビニルジメチル (n-プロポキシ) シラン、ビニルジメチル (i-プロポキシ) シラン、ビニルジメチル (n-ブトキシ) シラン、ビニルジメチル (sec-ブトキシ) シラン、ビニルジメチル (tert-ブトキシ) シラン、ビニルジエチルメトキシシラン、ビニルジエチルエトキシシラン、ビニルジエチル (n-プロポキシ) シラン、ビニルジエチル (i-プロポキシ) シラン、ビニルジエチル (n-ブトキシ) シラン、ビニルジエチル (sec-ブトキシ) シラン、ビニルジエチル (tert-ブトキシ) シラン、ビニルジプロピルメトキシシラン、ビニルジプロピルエトキシシラン、ビニルジプロピル (n-プロポキシ) シラン、ビニルジプロピル (i-プロポキシ) シラン、ビニルジプロピル (n-ブトキシ) シラン、ビニルジプロピル (sec-ブトキシ) シラン、ビニルジプロピル (tert-ブトキシ) シラン) などが挙げられる。

silane, a trivinyl (tert- butoxy silane), a vinyl di methyl methoxysilane, a vinyl di methyl ethoxysilane, a vinyl di methyl (n- propoxy) silane, a vinyl di methyl (i- propoxy) silane, a vinyl di methyl (n- butoxy) silane, a vinyl di methyl (sec-butoxy) silane, vinyl di methyl (tert-butoxy silane), a vinyl di ethyl methoxysilane, a vinyl di ethyl ethoxysilane, a vinyl di ethyl (n-propoxy) silane, a vinyl di ethyl (i- propoxy) silane, a vinyl di ethyl (n- butoxy) silane, a vinyl di ethyl (sec-butoxy) silane, vinyl di ethyl (tert-butoxy silane), a vinyl di propyl methoxysilane, a vinyl di propyl ethoxysilane, a vinyl di propyl (n- propoxy) silane, a vinyl di propyl (i- propoxy) silane, a vinyl di propyl (n- butoxy) silane, a vinyl di propyl (sec-butoxy) silane, vinyl di a propyl (tert- butoxy silane), etc. are mentioned.

## 【0020】

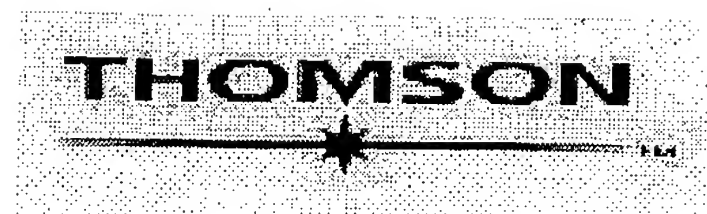
本発明の1官能性および2官能性のアルコキシシランとして、先述したようなアルコキシシランが用いられるが、その中でより好ましいのが、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリプロピルメトキシシラン、トリプロピルエトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、ジフェニルメチルメトキシシラン、ジフェニルメチルエトキシシランなどのアルキルシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、エチルフェニルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチルエチルジメトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、エチルフェニルジメトキシシランなどが挙げられる。

## [0020]

Like the mentioned above alkoxysilane is used as the monofunctional property and the bifunctional alkoxysilane of this invention.

However, one more preferable in it is a tri methyl methoxy silane.

A tri methyl ethoxysilane, a tri ethyl methoxysilane, a tri ethyl ethoxysilane, a tri propyl methoxysilane, a tri propyl ethoxysilane, a tri phenyl methoxysilane, a tri phenyl ethoxysilane, a phenyl di methyl methoxysilane, a phenyl di methyl ethoxysilane, a di phenyl methyl methoxysilane, alkyl silanes, such as a di phenyl methyl ethoxysilane, a di methyl diethoxysilane, a di methyl diethoxysilane, a di ethyl diethoxysilane, a di phenyl diethoxysilane, a methyl ethyl diethoxysilane, a methyl phenyl diethoxysilane, an ethyl phenyl diethoxysilane, a di methyl dimethoxysilane, a di methyl dimethoxysilane, those, such as a di ethyl dimethoxysilane, a di phenyl dimethoxysilane, a methyl ethyl dimethoxysilane, a methyl phenyl dimethoxysilane, and an ethyl phenyl dimethoxysilane, is mentioned.



## 【0021】

また、メチルジメトキシシラン、メチルジエトキシシラン、エチルジメトキシシラン、エチルジエトキシシラン、プロピルジメトキシシラン、プロピルジエトキシシラン、フェニルジメトキシシラン、フェニルジエトキシシランなどのケイ素原子に直接水素原子が結合したものも用いることもできる。これらの中で特に好ましいアルコキシシランとして、トリメチルエトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリプロピルエトキシシラン、トリフェニルエトキシシラン、フェニルジメチルエトキシシラン、ジフェニルメチルエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルエチルジエトキシシラン、メチルフェニルジエトキシシラン、エチルフェニルジエトキシシランが挙げられる。

## 【0022】

また、ビス(エトキシジメチルシリル)メタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)メタン、ビス(エトキシジメチルシリル)エタン、ビス(エトキシジフェニルシリル)エタン、1,3-ビス(エトキシジメチルシリル)プロパン、1,3-ビス(エ

## [0021]

Moreover, it can also use one the direct hydrogen atom connected with silicon atoms, such as a methyl dimethoxysilane, a methyl diethoxysilane, an ethyl dimethoxysilane, an ethyl diethoxysilane, a propyl dimethoxysilane, a propyl diethoxysilane, a phenyl dimethoxysilane, and a phenyl diethoxysilane. As an especially preferable alkoxysilane, a tri methyl ethoxysilane, a tri ethyl ethoxysilane, a tri propyl ethoxysilane, a tri phenyl ethoxysilane, a phenyl di methyl ethoxysilane, a di phenyl methyl ethoxysilane, a di methyl diethoxysilane, a di ethyl diethoxysilane, a di phenyl diethoxysilane, a methyl ethyl diethoxysilane, a methyl phenyl diethoxysilane, and an ethyl phenyl diethoxysilane are mentioned in these.

## [0022]

Moreover, bis (ethoxy di methyl silyl) methane, bis (ethoxy di phenyl silyl) methane, the bis (ethoxy di methyl silyl) ethane, the bis (ethoxy di phenyl silyl) ethane, the 1, 3-bis (ethoxy di methyl silyl) propane, 1, 3-bis (ethoxy di phenyl silyl) Propane, a 3-diethoxy- 1,1,3,3-tetra methyl disiloxane, a 1,3- diethoxy- 1,1,3,3-tetra phenyl disiloxane, a 1,2- diethoxy- 1,1,2,2-tetra



トキシジフェニルシリル) プロ  
パン、3-ジエトキシ-1, 1,  
3, 3-テトラメチルジシロキサ  
ン、1, 3-ジエトキシ-1, 1,  
3, 3-テトラフェニルジシロキ  
サン、1, 2-ジエトキシ-1,  
1, 2, 2-テトラメチルジシラ  
ン、1, 2-ジエトキシ-1, 1,  
2, 2-テトラフェニルジシラン  
などを用いてもよい。

methyl disilane, a 1,2- diethoxy- 1,1,2,2-tetra  
phenyl disilane, etc.

These may be used.

### 【0023】

本発明のシリカ前駆体には上記  
のアルコキシシランおよびその  
加水分解、重縮合したものを少  
なくとも1種以上含んでいる。  
加水分解物には部分加水分解物  
も含まれる。例えば、シリカ前  
駆体 (A) に用いられる4官能  
性のアルコキシシランの場合、  
4つのアルコキシのすべてが加  
水分解されている必要はなく、  
例えば1個だけが加水分解され  
ているもの、2個以上が加水分  
解されているもの、あるいはこ  
れらの混合物が存在していても  
かまわない。また、本発明にお  
けるシリカ前駆体 (A) に含有  
される重縮合物とは、シリカ前  
駆体 (A) の加水分解物のシラ  
ノール基が縮合してSi-O-Si  
結合を形成したものである  
が、シラノール基がすべて縮合  
している必要はなく、一部のシ  
ラノール基が縮合したもの、縮  
合の程度が異なっているものの

### [0023]

It contains in the silica precursor of this  
invention at least 1 type or more of the  
above-mentioned alkoxysilane and its one  
hydrolyzed and polycondensed.

A partial-hydrolysis thing is also contained in a  
hydrolyzate.

For example, in the case of the alkoxysilane of  
four functionality used for silica precursor (A),  
that by which all four alkoxy does not need to be  
hydrolyzed, for example, only one piece is  
hydrolyzed, one by which two or more pieces  
are hydrolyzed, or these mixtures may exist.

Moreover, with the polycondensate which it  
contains in silica precursor (A) in this invention,  
the silanol group of the hydrolyzate of silica  
precursor (A) condenses, and it forms a Si-O-Si  
bond.

All silanol groups do not need to be condensing,  
and although one some silanol groups  
condensed differs from the condensed degree,  
it expresses a mixture etc.

混合物などを表す。

## 【0024】

本発明のシリカ前駆体には、一般式(1)で表される4官能性のアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物に由来する珪素原子と一般式(2)および/または(3)で表される1官能性および/または2官能性のアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物に由来する珪素原子との合計に対して、一般式(2)および/または(3)で表される1官能性および/または2官能性のアルコキシシランおよびその加水分解物、重縮合物に由来する珪素原子のモル比が1～50モル%であることを特徴とする(以下、アルコキシシラン及びその加水分解物、重縮合物をアルコキシシラン等と称する)。好ましくは5～30モル%、より好ましくは10～30モル%である。1官能性および/または2官能性のアルコキシシラン等に由来する珪素原子が1モル%未満では薄膜の比誘電率が下がらないし、一方50モル%を超えると薄膜の機械強度が低下してしまうので好ましくない。

## 【0025】

本発明では1官能性、2官能性のアルコキシシランを用いる代

## [0024]

In the silica precursor of this invention, the alkoxysilane of four functionality expressed with General formula (1), and

It is expressed with General formula (2) and/or (3) the silicon atom originating in the hydrolyzate and a polycondensate, an alkoxysilane bifunctional and/or monofunctional property, and

With respect to the sum total with the silicon atom originating in the hydrolyzate and a polycondensate, the monofunctional and/or bifunctional alkoxysilane expressed with General formula (2) and/or (3), and

It is 1 to 50 mol % of molar ratio of the silicon atom originating in the hydrolyzate and a polycondensate.

It is characterized by the above-mentioned (it calls an alkoxysilane and its hydrolyzate, and a polycondensate an alkoxysilane etc. hereafter). Preferably it is 5 to 30 mol %, more preferably, it is 10 to 30 mol %.

Since the mechanical strength of a thin film will fall if the dielectric constant of a thin film does not fall and it exceeds 50 mol % on the other hand if the silicon atom originating in monofunctional property, a bifunctional alkoxysilane, etc. is less than 1 mol %, it is not desirable.

## [0025]

Although the alkoxysilane of trifunctional property can also be used instead of using

わりに3官能性のアルコキシシランを用いることも可能であるが、薄膜の機械強度の点から1官能性、2官能性のアルコキシシランを用いることが好ましい。本発明では上記のようにシリカ前駆体を制御することと、後述する特定の有機ポリマー、さらには酸との組み合わせによって、比誘電率が著しく低く、モジュラスが高く、かつ、分解ガス発生のすくない多孔性シリカ薄膜が得られる。

#### 【0026】

本発明の塗布組成物中のシリカ前駆体の含有量は全固形分濃度として表すことができる。後述するように、目的とする絶縁性薄膜の膜厚にもよるが全固形分濃度は2～30重量%が好ましく、保存安定性にも優れる。次に本発明における有機ポリマー(B)について説明する。まず本発明で用いることができる有機ポリマーのうち、ブロックコポリマーについて説明するが、この有機ポリマーは後述するような加熱焼成によって塗膜が多孔性のシリカ薄膜に変換する場合に、熱分解温度が低く、かつシリカ前駆体およびシリカとの相溶性が適度に良好な、直鎖状または分岐状の2元以上のブロックコポリマーで、ブロック部が炭素数1～8の直鎖状および

monofunctional property and a bifunctional alkoxysilane in this invention, it is desirable to use monofunctional property and a bifunctional alkoxysilane from a point of the mechanical strength of a thin film.

Controlling the silica precursor as mentioned above in this invention, and the specific organic polymer which it mentions later and the porous silica thin film which a dielectric constant is remarkably low, and a modulus is high, and a degradation gassing furthermore likes with combination with an acid and which is not are obtained.

#### [0026]

It can express the content of the silica precursor in the application composition of this invention as total-solid concentration.

It is based on the film thickness of the insulating thin film which it makes into the objective so that it may mention later, and as for total-solid concentration, 2 to 30 weight% is desirable, and superior also in storage stability.

Next, it demonstrates organic polymer (B) in this invention.

It demonstrates a block copolymer among the organic polymers which can be first used by this invention.

When converting this organic polymer into a silica thin film with a porous coating film by the heat baking processing which is mentioned later, the thermal decomposition temperature is low, and a compatibility with the silica precursor and a silica is the moderately good block copolymer which is linear or branch 2 elements or more, a block part is the organic polymer

環状のオキシアルキレン基を繰り返し単位とする有機ポリマーであり、該ブロックコポリマー単位を1本のポリマー鎖中に60重量%以上含むものである。

which makes a repeating unit a C1-8 linear and annular oxyalkylene group.

It includes 60 weight % or more of this block-copolymer unit in one polymer chain.

#### 【0027】

ここで、相溶性が適度に良好であるとは、本発明で使用するブロックコポリマーが、シリカ前駆体およびシリカとの親和性が良好なもののことを言う。両者の親和性が適度に良好であると、シリカ前駆体とポリマー間での相分離状態が制御され、その後の工程でブロックコポリマーがシリカから抜き去られて多孔体が形成される場合に極端に大きなまたは小さな孔径を持つ孔がなく、孔径が均一になるので、得られた薄膜の表面平滑性がさらに向上するし、また機械強度も高くなる。

#### [0027]

Here, the block copolymer which a compatibility uses by this invention moderately as it is good says one has good affinity with the silica precursor and a silica.

Moderately, the phase-separation state between the silica precursor and a polymer is controlled for both affinity as it is good, when a block copolymer is extracted from a silica in a subsequent process and a porous substance is formed, there is no hole with a pore size large or extremely small, and a pore size becomes uniform, therefore, the surface smooth property of the obtained thin film improves more.

Moreover, it also becomes higher a mechanical strength.

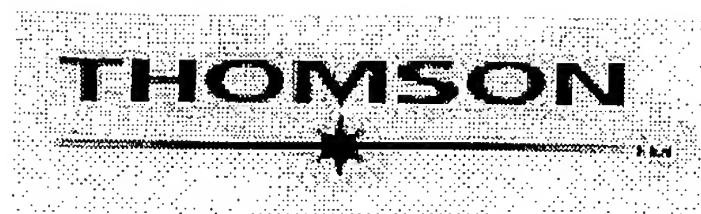
#### 【0028】

具体的なブロックコポリマーとしては、ポリエチレングリコールポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールポリブチレングリコールのような2元ブロックコポリマー、さらにポリエチレングリコールポリプロピレングリコールポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、

#### [0028]

As a detailed block copolymer, a polyether block copolymer like a block copolymer and the ternary block copolymer polyethyleneglycol polypropylene glycol polyethyleneglycol, polypropylene glycol polyethyleneglycol polypropylene glycol, polyethyleneglycol polybutylene glycol polyethyleneglycol, etc. are still more nearly linear of 2 element like polyethyleneglycol polypropylene glycol and polyethyleneglycol polybutylene glycol is mentioned.





ポリエチレングリコールポリブチレングリコールポリエチレングリコールなどの直鎖状の3元ブロックコポリマーのようなポリエーテルブロックコポリマーが挙げられる。

#### 【0029】

さらに、グリセロール、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ペンチトール、ペントース、ヘキシトール、ヘキソース、ヘプトースなどに代表される糖鎖に含まれるヒドロキシル基のうちの少なくとも3つとポリマー鎖が結合した構造、及び／又はヒドロキシル酸に含まれるヒドロキシル基とカルボキシル基のうち少なくとも3つがブロックコポリマー鎖が結合した構造であることが好ましい。具体的には分岐状のグリセロールポリエチレングリコールポリプロピレングリコール、エリスリトールポリエチレングリコールポリプロピレングリコールなどが含まれる。

#### 【0030】

上記の糖鎖以外にも用いることのできる糖鎖の具体的な例としては、ソルビトール、マンニトール、キシリトール、スレイトール、マルチトール、アラビトール、ラクチトール、アドニトール、セロビトール、グルコー

#### [0029]

Furthermore, it is desirable that at least three of the structure which at least 3 of the hydroxyl groups contained in the sugar chain represented by a glycerol, an erythritol, a pentaerythritol, pentitol, the pentose, the hexitol, the hexose, the heptose, etc. and a polymer chain connected and/or the hydroxyl group contained in a hydroxyl acid, and carboxyl groups are the structure which the block-copolymer strand connected.

Specifically branched glycerol polyethyleneglycol polypropylene glycol, erythritol polyethyleneglycol polypropylene glycol polyethyleneglycol, etc. are contained.

#### [0030]

As a detailed example of the sugar chain which can be used also other than the above-mentioned sugar chain, sorbitol, a mannitol, a xylitol, a threitol, a maltitol, the arabitol, lactitol, an adonitol, a cellobitol, the glucose, the fructose, the sucrose, a lactose, the mannose, the galactose, an erythrose, the



ス、フルクトース、スクロース、ラクトース、マンノース、ガラクトース、エリスロース、キシロース、アルロース、リボース、ソルボース、キシロース、アラビノース、イソマルトース、デキストロース、グルコヘプトースなどが挙げられる。また、ヒドロキシル酸の具体的な例としてはクエン酸、リンゴ酸、酒石酸、グルコン酸、グルクロン酸、グルコヘプトン酸、グルコオクタン酸、スレオニン酸、サッカリン酸、ガラクトン酸、ガラクトアル酸、ガラクトツロン酸、グリセリン酸、ヒドロキシコハク酸などが挙げられる。

#### 【0031】

さらに、本発明では、脂肪族高級アルコールにアルキレンオキサイドを付加重合させた直鎖状の高級脂肪族／アルキレンオキサイドブロックコポリマーも使用することが可能である。具体的にはポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシプロピレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシプロピレンステアリルエーテルなどが挙

xylulose, an allulose, the ribose, sorbose, the xylose, the arabinose, the isomaltose, a dextrose, the gluco heptose, etc. are mentioned.

Moreover, as a detailed example of a hydroxyl acid, a citric acid, malic acid, tartaric acid, gluconic acid, glucuronic acid, a gluco heptonic acid, gluco octanoic acid, a threonine acid, the saccharic acid, a galactonic acid, the galactaric acid, the galacturonic acid, the glyceric acid, hydroxysuccinic acid, etc. are mentioned.

#### [0031]

Furthermore, it can also use linear that it is higher aliphatic / alkylene-oxide block copolymer which carried out the addition polymerization of the alkylene oxide to the aliphatic higher alcohol in this invention.

A polyoxyethylene lauryl ether, a polyoxypropylene lauryl ether, polyoxyethylene oleyl ether, polyoxypropylene oleyl ether, polyoxyethylene cetyl ether, polyoxypropylene cetyl ether, polyoxyethylene stearyl ether, polyoxypropylene stearyl ether, etc. go up specifically.

がられる。

**【0032】**

上記のブロックコポリマー末端基は特に限定されないが水酸基はじめ、直鎖状および環状のアルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルアミド基、アルキルカーボネート基、ウレタン基およびトリアルキルシリル基変性された基であることが好ましい。本発明の塗布組成物中のブロックコポリマーの量は、以下に述べるブロックコポリマー以外の有機ポリマーを含むポリマー全量に対して1重量%以上含まれると、本発明の効果の一つである多孔性シリカ薄膜の吸湿性が著しく抑制され、きわめて低い比誘電率が達成される。1重量%未満であると、本発明の効果が発現されない。より好ましい含有量は5重量%以上である。さらに好ましくは10重量%以上である。

**【0033】**

本発明において用いられる有機ポリマーは、上記ブロックコポリマー以外に、含有されるポリマーがポリマー末端基の少なくとも一つの末端基がシリカ前駆体に対して化学的に不活性な基を有するポリマーであることにより効果を奏する。即ちこのポリマ

**[0032]**

Although the above-mentioned block-copolymer terminal group in particular is not limited, it is desirable that they are a linear and an annular alkyl-ether group, an alkylester group, an alkylamide group, an alkyl carbonate group, a urethane group, and the group by which trialkylsilyl group modification was carried out at the beginning of a hydroxyl group.

If 1 weight % or more of quantity of the block copolymer in the application composition of this invention is contained to the polymer whole quantity including organic polymers except for the block copolymer which it describes below, the hygroscopic property of the porous silica thin film which is one of the effects of this invention will be controlled remarkably, and a very low dielectric constant will be attained.

The effect of this invention does not express that it is less than 1 weight%.

A more preferable content is 5 weight % or more.

Furthermore, preferably it is 10 weight % or more.

**[0033]**

The organic polymer used in this invention is more effective in the polymer which it contains in addition to the above-mentioned block copolymer being [ at least 1 terminal group of a polymer terminal group ] a polymer which has a chemically inactive group to the silica precursor. That is, by using this polymer together with a block copolymer, an organic polymer is more

一をブロックコポリマーと併用することにより、シリカ／有機ポリマー複合体薄膜から有機ポリマーがより容易に除去される。以下に本発明に用いることができるポリマー末端基の少なくとも一つの末端基がシリカ前駆体に対して化学的に不活性な基を有するポリマーについて説明する。

## 【0034】

好適なポリマー末端基としては、炭素数1～8の直鎖状、分岐状および環状のアルキルエーテル基、アルキルエステル基およびアルキルアミド基、アルキルカーボネート基があげられる。そして、ポリマーの主鎖骨格構造は特別限定されることはないが、具体例としてポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアンハイドライド、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリアクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、ポリオレフィン、ポリジエン、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、ポリビニルアミド、ポリビニルアミン、ポリビニルエステル、ポリビニルアルコール、ポリハロ

easily removed from a silica / organic polymer composite-body thin film.

At least 1 terminal group of the polymer terminal group which can be used for this invention demonstrates below the polymer which has a chemically inactive group to the silica precursor.

## [0034]

As a suitable polymer terminal group, a branched and annular C1-8 linear and alkyl-ether group, an alkylester group and an alkylamide group, and an alkyl carbonate group are mentioned.

And the principal chain skeletal structure of a polymer is not limited specially.

However, they are a polyether, polyester, and a polycarbonate as an example, a polyanthus hydride, polyamide, a polyurethane, a polyurea, a polyacrylic acid, polyacrylic acid, a polymethacrylic acid, a polymethacrylic acid ester, a polyacrylamide, a polymethacryl amido, polyacrylonitrile, poly methacrylonitrile, polyolefin, a polydien, a polyvinyl ether, a polyvinyl ketone, a polyvinyl amido, a polyvinyl amine, polyvinyl ester, poly vinyl alcohol, polyhalogenated the vinyl, a polyhalogenated vinylidene, polystyrene, a polysiloxane, polysulfide, a polysulfone, a poly imine, a polyimide, a cellulose and

The main polymers which it has as a structural component are mentioned in these derivative.

ゲン化ビニル、ポリハロゲン化ビニリデン、ポリスチレン、ポリシロキサン、ポリスルフィド、ポリスルホン、ポリイミン、ポリイミド、セルロース、およびこれらの誘導体を主なる構成成分とするポリマーが挙げられる。

#### 【0035】

これらのポリマーの構成単位であるモノマーどうしの共重合体や、その他の任意のモノマーとの共重合体を用いてもよい。また有機ポリマーは1種類でも2種類以上を併用してもよい。上記のポリマーの中でも好適に用いられるものは加熱焼成によって消失し多孔質のケイ素酸化物に容易に変換する、脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリカーボネート、脂肪族ポリアンhydライドを主なる構成成分とするポリマーである。

#### 【0036】

上記ポリマーは単独であっても、複数のポリマーの混合であってもよい。またポリマーの主鎖は、本発明の効果を損なわない範囲で、上記以外の任意の繰り返し単位を有するポリマー鎖を含んでいてもよい。本発明の脂肪族ポリエーテルの例として、主鎖がポリエチレングリコ

#### [0035]

It is sufficient to use the copolymer of the monomers which are the structural units of these polymers, and a copolymer with other monomers as desired.

Moreover, an organic polymer may use 2 or more types together also a 1 type.

One is suitably used among the above-mentioned polymer, it loses by heat baking processing and converts into a porous silicon oxide easily, they are the main polymers which it has as a structural component about an aliphatic polyether, aliphatic polyester, aliphatic polycarbonate, and aliphatic polyanthus hydride.

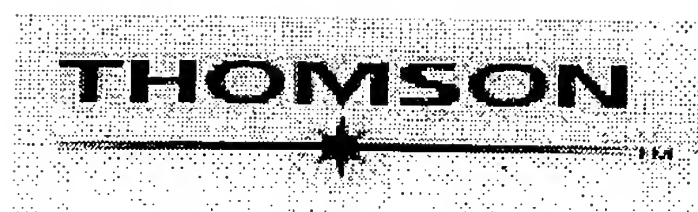
#### [0036]

There may exist the above-mentioned polymer independently or mixing of two or more polymers is sufficient as it.

Moreover, the principal chain of a polymer is the range which does not impair the effect of this invention, and may contain the polymer chain which has repeating units as desired except for the above.

In a principal chain, as an example of the





ール、ポリプロピレングリコール、ポリイソブチレングリコール、ポリトリメチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ポリペンタメチレングリコール、ポリヘキサメチレングリコール、ポリジオキソラン、ポリジオキセパンなどのアルキレングリコール類で、そのすくなくとも一つの末端がアルキルエーテル、アルキルエステル、アルキルアミド、アルキルカーボネート化されたものをあげることができる。エーテル、エステル、アミド、カーボネートのグループはポリマー末端の繰返し単位と直接化学結合していてもいいし、有機基を介して結合していても構わない。

#### 【0037】

脂肪族ポリエーテルの末端基をエーテル化した例としては、上記アルキレングリコール類のすくなくとも一つの末端を例えばメチルエーテル、エチルエーテル、プロピルエーテル、グリシジルエーテルなどでエーテルとしたものが挙げられ、具体的には例えば、ポリエチレングリコールモノメチルエーテル、ポリエチレングリコールジメチルエーテル、ポリプロピレングリコールジメチルエーテル、ポリイソブチレングリコールジメチルエーテル、ポリエチレングリコール

aliphatic polyether of this invention, the at least one terminal can mention alkyl ether, an alkylester, an alkylamide, and one formed into the alkyl carbonate with the alkylene glycols, such as polyethyleneglycol, polypropylene glycol, polyisobutylene glycol, polytrimethylene glycol, the polytetramethylene glycol, polypentamethylene glycol, polyhexamethylene glycol, a poly dioxolane, and a poly dioxepane.

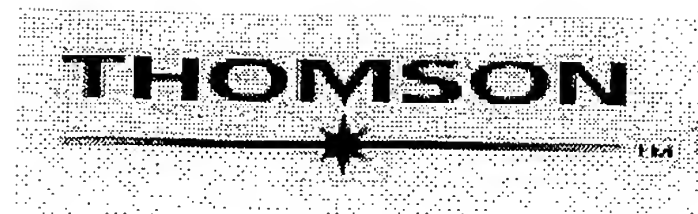
The group of ether, ester, an amido, and a carbonate may be carrying out the direct chemical bond to the repeating unit of the polymer terminal, and even if it has connected together through an organic group, it does not care about it.

#### [0037]

As an example which etherified the terminal group of an aliphatic polyether, one used at least 1 terminal of the above-mentioned alkylene glycols as ether by for example, methyl ether, ethyl ether, propyl ether, a glycidyl ether, etc. is mentioned, specifically

For example, polyethyleneglycol mono methyl ether, polyethylene glycol-di methyl ether, polypropylene glycol-di methyl ether, polyisobutylene glycol-di methyl ether, polyethylene glycol-di ethyl ether, polyethyleneglycol mono ethyl ether, polyethyleneglycol dibutyl ether, a polyethyleneglycol monobutyl ether, a polyethyleneglycol diglycidyl ether, polyethylene





ジエチルエーテル、ポリエチレングリコールモノエチルエーテル、ポリエチレングリコールジブチルエーテル、ポリエチレングリコールモノブチルエーテル、ポリエチレングリシジルエーテル、ポリエチレンポリプロピレングリコールジメチルエーテル、グリセリンポリエチレングリコールトリメチルエーテル、ペンタエリスリトールポリエチレングリコールテトラメチルエーテル、ペンチトールポリエチレングリコールペンタメチルエーテル、ソルビトールポリエチレングリコールヘキサメチルエーテルなどが特に好ましく用いられる。

polypropylene glycol-di methyl ether, glycerol polyethyleneglycol tri methyl ether, pentaerythritol polyethylene "GREEL" tetra methyl ether, pentitol polyethyleneglycol penta methyl ether, sorbitol polyethyleneglycol hexa methyl ether, etc. are used especially preferable.

#### 【0038】

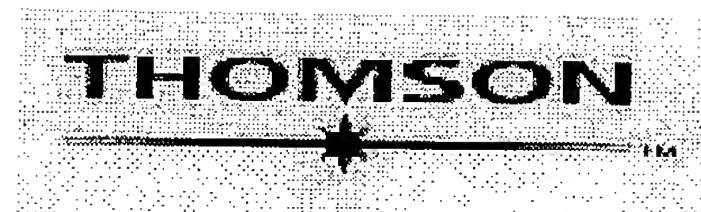
末端にエステル基を持つ脂肪族ポリエーテル類としては、上記アルキレングリコール類の少なくとも一つの末端を例えば、酢酸エステル、プロピオン酸エステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、安息香酸エステルとしたものなどが挙げられる。また、アルキレングリコール類の末端をカルボキシメチルエーテル化し、この末端のカルボキシル基をアルキルエステル化したものも好適に用いられる。

#### [0038]

As aliphatic polyethers which have ester group in the terminal, one made at least 1 terminal of the above-mentioned alkylene glycols an acetate ester, propionic-acid ester, acrylate, a methacrylic ester, and benzoate is mentioned. Moreover, carboxy a methyl etherifies the terminal of the alkylene glycols, one alkylester-ized the carboxyl group of this terminal is also used suitably.

#### 【0039】

#### [0039]



具体的には例えば、ポリエチレングリコールモノ酢酸エステル、ポリエチレングリコールジ酢酸エステル、ポリプロピレングリコールモノ酢酸エステル、ポリプロピレングリコールジ酢酸エステル、ポリエチレングリコール安息香酸エステル、ポリエチレングリコールジアクリル酸エステル、ポリエチレングリコールモノメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールジメタクリル酸エステル、ポリエチレングリコールビスカルボキシメチルエーテルジメチルエステル、ポリプロピレングリコールビスカルボキシメチルエーテルジメチルエステル、グリセリンポリエチレングリコールトリ酢酸エステル、ペンタエリスリトールポリエチレングリコールテトラ酢酸エステル、ペンチトールポリエチレングリコールペンタ酢酸エステル、ソルビトールポリエチレングリコールヘキサ酢酸エステルなどが好ましい例として挙げられる。

They are a polyethyleneglycol mono acetate ester and a polyethylene glycol di-acetate specifically, for example, a polypropylene glycol mono acetate ester, a polypropylene glycol di-acetate, polyethylene glycol-di benzoate, polyethyleneglycol di-acrylic-acid ester, a polyethyleneglycol mono methacrylic ester, polyethyleneglycol dimethacrylic-acid ester, polyethyleneglycol bis carboxy methyl ether di methyl ester, polypropylene glycol bis carboxy methyl ether di methyl ester, a glycerol polyethyleneglycol tri acetate ester, a pentaerythritol polyethyleneglycol tetra acetate ester, a pentitol polyethyleneglycol penta acetate ester, a sorbitol polyethyleneglycol hexa acetate ester, etc. are mentioned as a desirable example.

#### 【0040】

末端にアミド基を持つ脂肪族ポリエーテル類としては、上記のアルキレングリコール類の少なくとも一つの末端をカルボキシメチルエーテル化し、そのあとでアミド化する方法、ヒドロキシ末端をアミノ基変性したあと

#### [0040]

As aliphatic polyethers which have an amide group in the terminal, carboxy a methyl etherifies at least 1 terminal of the above-mentioned alkylene glycols, the method of amidating, after carrying out amino-group modification of the method and hydroxy terminal which it amidates after it etc. is mentioned,

にアミド化する方法、などが挙げられ、具体的には、ポリエチレングリコールビス(カルボキシメチルエーテルジメチルアミド)、ポリプロピレングリコールビス(カルボキシメチルエーテルジメチルアミド)、ポリエチレングリコールビス(カルボキシメチルエーテルジエチルアミド)、グリセリンポリエチレングリコールトリカルボキシメチルエーテルジメチルアミド、ペンタエリスリトールポリエチレングリコールテトラカルボキシメチルエーテルジメチルアミド、ペンチトールポリエチレングリコールペンタカルボキシメチルエーテルジメチルアミド、ソルビトールポリエチレングリコールヘキサカルボキシメチルエーテルジメチルアミドなどが好適に用いられる。

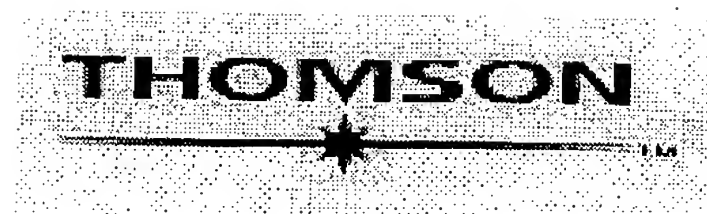
#### 【0041】

末端にアルキルカーボネート基を持つ脂肪族ポリエーテル類としては、例えば上記アルキレングリコール類の少なくとも一つの末端に、ホルミルエステル基をつける方法が挙げられ、具体的には、ビスメトキシカルボニルオキシポリエチレングリコール、ビスエトキシカルボニルオキシポリエチレングリコール、ビスエトキシカルボニルオキシポリプロピレングリコール、ビ

specifically, it is polyethyleneglycol bis (carboxy methyl ether di methyl amido), polypropylene glycol bis (carboxy methyl ether di methyl amido), polyethyleneglycol bis (carboxy methyl ether di ethyl amido), glycerol polyethyleneglycol tri carboxy methyl ether di methyl amido, pentaerythritol polyethyleneglycol tetra carboxy methyl ether di methyl amido, a pentitol polyethyleneglycol penta carboxy methyl ether di methyl amido, a sorbitol polyethyleneglycol hexa carboxy methyl ether di methyl amido, etc. are used suitably.

#### [0041]

As aliphatic polyethers which have an alkyl carbonate group in the terminal, the method of attaching formyl ester group to at least 1 terminal of the above-mentioned alkylene glycols is mentioned, for example, specifically, bis methoxy carbonyloxy polyethyleneglycol, bis ethoxycarbonyl oxy polyethyleneglycol, bis ethoxycarbonyl oxy polypropylene glycol, bis tert- butoxy carbonyloxy polyethyleneglycol, etc. are mentioned.



ster-ブトキシカルボニ  
ルオキシポリエチレングリコー  
ルなどが挙げられる。

#### 【0042】

さらに末端にウレタン基やトリ  
アルキルシリル基で変性した脂  
肪族ポリエーテル類も使用する  
ことができる。トリアルキルシ  
リル変性ではトリメチルシリル  
変性が特に好ましく、これはト  
リメチルクロシランやトリメ  
チルクロシリルアセトアミド  
またはヘキサメチルジシラザン  
などによって変性できる。脂肪  
族ポリエステル例としては、  
ポリグリコリド、ポリカプロラ  
クトン、ポリピバロラクトン等  
のヒドロキシカルボン酸の重縮  
合物やラクトンの開環重合物、  
およびポリエチレンオキサレー  
ト、ポリエチレンスクシネート、  
ポリエチレンアジペート、ポリ  
エチレンセバケート、ポリプロ  
ピレンアジペート、ポリオキシ  
ジエチレンアジペート等のジカ  
ルボン酸とアルキレングリコー  
ルとの重縮合物、ならびにエポ  
キシドと酸無水物との開環共重  
合物であって、該ポリマーの少  
なくとも一つの末端にアルキル  
エーテル基、アルキルエステル  
基、アルキルアミド基、アルキ  
ルカーボネート基、ウレタン基  
さらにはトリアルキルシリル基  
で変性されたものを挙げるこ

#### [0042]

Furthermore, it can use the aliphatic polyethers which modified with the urethane group or the trialkylsilyl group for the terminal.

In trialkylsilyl modification, tri methyl silyl modification is especially preferable, and this can modify by a tri methyl chlorosilane, a tri methyl chloro silyl acetamide or hexa methyl disilazane, etc.

As an example of aliphatic polyester, they are the polycondensate of dicarboxylic acid, such as the polycondensate of hydroxycarboxylic acid, such as a poly glycolide, a polycaprolactone, and a poly pivalolactone, the ring-opening polymer of lactone and a polyethylene oxalate, a polyethylene succinate, a polyethylene adipate, a polyethylene sebacate, a polypropylene adipate, and the polyoxy diethylene adipate, and the alkylene glycol, and the ring-opening copolymer of epoxide and an acid anhydride, comprised such that it can mention one modified with an alkyl-ether group, an alkylester group, the alkylamide group, the alkyl carbonate group, the urethane group, and also the trialkylsilyl group to at least 1 terminal of this polymer.

ができる。

【0043】

脂肪族ポリカーボネートの例としては、主鎖部分としてポリエチレンカーボネート、ポリプロピレンカーボネート、ポリペンタメチレンカーボネート、ポリヘキサメチレンカーボネート等のポリカーボネートを挙げることができ、該ポリマーの少なくとも一つの末端にアルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルアミド基、アルキルカーボネート基、ウレタン基さらにはトリアルキルシリル基で変性されたものを挙げることができる。

[0043]

As an example of an aliphatic polycarbonate, it can mention polycarbonates, such as a polyethylene carbonate, a polypropylene carbonate, a polypenta methylene carbonate, and a polyhexamethylene carbonate, as principal chain part, and can mention one modified at least 1 terminal of this polymer with an alkyl-ether group, an alkylester group, the alkylamide group, the alkyl carbonate group, the urethane group, and also the trialkylsilyl group.

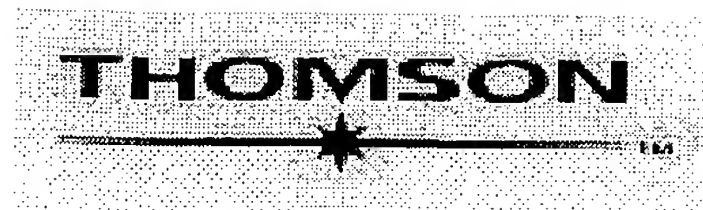
【0044】

脂肪族ポリアンhydrideの例としては、主鎖部分としてポリマロニルオキシド、ポリアジポイルオキシド、ポリピメロイルオキシド、ポリスベロイルオキシド、ポリアゼラオイルオキシド、ポリセバコイルオキシド等のジカルボン酸の重縮合物をあげることができ、該ポリマーの少なくとも一つの末端にアルキルエーテル基、アルキルエステル基、アルキルアミド基、アルキルカーボネート基、ウレタン基さらにはトリアルキルシリル基で変性されたものを挙げることができる。

[0044]

As an example of an aliphatic polyanthus hydride, it can mention the polycondensate of dicarboxylic acid, such as a poly malonyl oxide, a poly adipoyl oxide, a poly pimeloyl oxide, a poly suberoyl oxide, a poly azelaoyl oxide, and a poly sebacoyl oxide, as principal chain part, and can mention one modified at least 1 terminal of this polymer with an alkyl-ether group, an alkylester group, the alkylamide group, the alkyl carbonate group, the urethane group, and also the trialkylsilyl group.





## 【0045】

尚、アルキレングリコールとは炭素数2以上のアルカンの同一炭素原子上に結合していない2個の水素原子を、それぞれ水酸基に置換して得られる2価アルコールを指す。またジカルボン酸とは蓚酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などのカルボキシル基を2個有する有機酸を指す。また、本発明の末端基はシリカ前駆体との相溶性が特に良好なので、ポリマー形態として分岐ポリマーほうが分子内により多くの末端基を有することが可能になり好ましい。分岐ポリマーを使うと、相溶性が向上することにより、シリカ／有機ポリマー複合体の均一性がさらに良好になり、その結果、薄膜の表面がさらに向上するのでより好ましい。

## 【0046】

上記のような末端基をもつポリマーはブロックコポリマーのように糖鎖に含まれるヒドロキシル基のうちの少なくとも3つと結合した構造をとってもかまわない。また、本発明では、分子内に少なくとも一つの重合可能な官能基を有する有機ポリマーも用いることができる。このよ

## [0045]

In addition, the alkylene glycol refers to the dihydric alcohol obtained by each replacing two hydrogen atoms which it has not connected on the same carbon atom of a C2 or more alkane by a hydroxyl group.

Moreover, dicarboxylic acid refers to the organic acid which has two carboxyl groups, such as oxalic acid, the malonic acid, a succinic acid, the glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, and a sebacic acid.

Moreover, the terminal group of this invention is since it is good specially it is compatible in the silica precursor, the branched-polymer way has in the molecule more many terminal groups now and is desirable as polymer form.

If a branched polymer is used, when a compatibility improves, the uniformity of a silica / organic polymer composite body will become still better, as a result, since the surface of a thin film improves more, it is more preferable.

## [0046]

The polymer with the above terminal groups does not care about the structure connected with at least three of the hydroxyl groups contained in a sugar chain like a block copolymer at all.

Moreover, it can also use the organic polymer which has at least 1 functional group which can polymerize in the molecule in this invention.

If such a polymer is used, a reason is not

うなポリマーを用いると、理由は定かではないが、多孔性薄膜の強度が向上する。 certain, but the strength of a porous thin film improves.

## 【0047】

重合可能な官能基としてはビニル基、ビニリデン基、ビニレン基、グリシジル基、アリル基、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基、カルボキシル基、ヒドロキシル基、イソシアネート基、アミノ基、イミノ基、ハロゲン基などが挙げられる。これらの官能基はポリマーの主鎖中にあっても末端にあっても側鎖にあってもよい。またポリマー鎖に直接結合していてもよいし、アルキレン基やエーテル基などのスペーサーを介して結合していてもよい。同一のポリマー分子が1種類の能基を有していても、2種類以上の官能基を有していてもよい。上に挙げた官能基の中でも、ビニル基、ビニリデン基、ビニレン基、グリシジル基、アリル基、アクリレート基、メタクリレート基、アクリルアミド基、メタクリルアミド基が好適に用いられる。

## 【0048】

有機ポリマーとしては分子鎖中に少なくとも1つの重合性官能基を有するものであれば、特別限定されることなく、具体例と

## [0047]

As a functional group which can polymerize, a vinyl group, a vinylidene group, a vinylen group, the glycidyl group, an allyl group, an acrylate group, a methacrylate group, an acrylamide group, the methacrylamide group, a carboxyl group, a hydroxyl group, an isocyanate group, an amino group, an imino group, a halogen group, etc. are mentioned.

These functional groups may exist in the principal chain of a polymer, may exist in the terminal, or may exist in the side chain.

Moreover, it may be carrying out direct coupling to the polymer chain, and it is sufficient to connect together through spacers, such as the alkylene group and an ether group.

Even if the same polymer molecule has the ability machine of a 1 type, it is sufficient to have the 2 type or more types of functional group.

A vinyl group, a vinylidene group, a vinylen group, the glycidyl group, an allyl group, an acrylate group, a methacrylate group, an acrylamide group, and the methacrylamide group are suitably used among the functional group mentioned above.

## [0048]

If it is one has at least 1 polymerizable functional group in a molecular chain as an organic polymer, they are a polyether and polyester as an example, without being limited

してポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアンハイドライド、ポリアミド、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリメタクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリメタクリロニトリル、ポリメタクリロニトリル、ポリオレフィン、ポリジエン、ポリビニルエーテル、ポリビニルケトン、ポリビニルアミド、ポリビニルアミン、ポリビニルエステル、ポリビニルアルコール、ポリハロゲン化ビニル、ポリハロゲン化ビニリデン、ポリスチレン、ポリシロキサン、ポリスルフィド、ポリスルホン、ポリイミン、ポリイミド、セルロース、およびこれらの誘導体を主たる構成成分とするポリマーが挙げられる。これらのポリマーの構成単位であるモノマーどうしの共重合体や、その他の任意のモノマーとの共重合体を用いてもよい。また有機ポリマーは1種類でも2種類以上を併用してもよい。

## 【0049】

上記のポリマーの中でも好適に用いられるものはポリエーテル、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリアンハイドライド、ポリアミド、ポリウレタン、ポ

pecially, a polycarbonate, a polyanthus hydride, polyamide, a polyurethane, a polyurea, a polyacrylic acid, polyacrylic acid, a polymethacrylic acid, a polymethacrylic acid ester, a polyacrylamide, a polymethacryl amido, polyacrylonitrile, poly methacrylonitrile, polyolefin, a polydien, a polyvinyl ether, a polyvinyl ketone, a polyvinyl amido, a polyvinyl amine, polyvinyl ester, polyvinyl alcohol, polyhalogenated vinyl, a polyhalogenated vinylidene, polystyrene, a polysiloxane, polysulfide, a polysulfone, a poly imine, a polyimide, a cellulose, and the main polymers which it has as a structural component are mentioned in these derivative.

It is sufficient to use the copolymer of the monomers which are the structural units of these polymers, and a copolymer with other monomers as desired.

Moreover, an organic polymer may use 2 or more types together also a 1 type.

## [0049]

Among the above-mentioned polymers, one that is used suitably, poly ether, polyester, a polycarbonate, a polyanthus hydride, polyamide, a polyurethane, a polyurea, a polyacrylic acid, polyacrylic acid, a

リウレア、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸、ポリメタクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、ポリビニルアミド、ポリビニルアミン、ポリビニルエステル、ポリビニルアルコール、ポリイミン、ポリイミドを主なる構成成分とするものである。さらに、後述するように加熱焼成によって多孔質ケイ素酸化物に変換する場合には、熱分解温度の低い脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリカーボネート、脂肪族ポリアンハイドライドを主なる構成成分とするものを用いるのが特に好ましい。

## 【0050】

本発明で用いることができる重合性官能基を有する有機ポリマーの基本骨格を更に具体的に示す。なお、以下アルキレンとはメチレン、エチレン、プロピレン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、イソプロピリデン、1,2-ジメチルエチレン、2,2-ジメチルトリメチレンを指し、アルキルとはC1～C8のアルキル基およびフェニル基、トリル基、アニシル基などのアリール基を指し、(メタ)アクリレートとはアクリレートとメタクリレートの両方を指し、ジカ

polymethacrylic acid, a polymethacrylic acid ester, a polyacrylamide, a polymethacryl amido, a poly vinyl amido, a poly vinyl amine, poly vinyl ester, poly vinyl alcohol, a poly imine, a polyimide

Let these be the main structural components.

Furthermore, when converting into a porous silicon oxide by heat baking processing so that it may mention later, it is especially preferable to use one it has as a structural component, the main low aliphatic poly ether, aliphatic polyester, aliphatic polycarbonate, and aliphatic polyanthus hydride of the thermal decomposition temperature

## [0050]

The basic skeleton of an organic polymer which has the polymerizable functional group which can be used by this invention is still more specifically shown.

In addition, alkylene refers to a methylene, ethylene, propylene, a trimethylene, a tetramethylene, a pentamethylene, a hexamethylene, an isopropylidene, 1,2-dimethyl ethylene, and a 2,2-dimethyl trimethylene below, an alkyl refers to aryl groups, such as an alkyl group of C1-C8 and a phenyl group, a tolyl group, and an anisyl group, a (meth)acrylate refers to both an acrylate and a methacrylate, dicarboxylic acid refers to organic acids, such as oxalic acid, the malonic acid, a succinic acid, the glutaric acid, adipic acid,



ルボン酸とは、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの有機酸を指す。

pimelic acid, suberic acid, azelaic acid, and a sebacic acid.

#### 【0051】

(a) ポリアルキレングリコール(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールアルキルエーテル(メタ)アクリレート、ポリアルキレングリコールビニルエーテル、ポリアルキレングリコールジビニルエーテル、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルビニルエーテル、ポリアルキレングリコールグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、ポリアルキレングリコールアルキルエーテルグリシジルエーテルなどに代表される、末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシジル基などの重合可能な官能基をもつ脂肪族ポリエーテル。

#### [0051]

(a) A polyalkylene-glycol (meth)acrylate, the polyalkylene glycoldi(meth)acrylate, polyalkylene-glycol alkyl-ether (meth)acrylate, polyalkylene-glycol vinyl ether, polyalkylene-glycol divinyl ether, polyalkylene-glycol alkyl-ether vinyl ether, a polyalkylene-glycol glycidyl ether, the aliphatic polyether which is represented by a polyalkylene-glycol diglycidyl ether, the polyalkylene-glycol alkyl-ether glycidyl ether, etc. and which has in the terminal functional groups which can polymerize, such as an acrylate group, a methacrylate group, a vinyl group, and the glycidyl group.

#### 【0052】

(b) ポリカプロラクトン(メタ)アクリレート、ポリカプロラクトンビニルエーテル、ポリカプロラクトングリシジルエーテル、ポリカプロラクトンビニルエステル、ポリカプロラクト

#### [0052]

(b) A polycaprolactone (meth)acrylate, polycaprolactone vinyl ether, a polycaprolactone glycidyl ether, a polycaprolactone vinyl ester, polycaprolactone glycidyl ester, a polycaprolactone vinyl-ester (meth)acrylate, a polycaprolactone glycidyl



ングリシジルエステル、ポリカ  
プロラクトンビニルエステル  
(メタ)アクリレート、ポリカ  
プロラクトングリシジルエステ  
ル(メタ)アクリレート、ポリ  
カプロラクトンビニルエステル  
ビニルエーテル、ポリカプロラ  
クトングリシジルエステルビニ  
ルエーテル、ポリカプロラクト  
ンビニルエステルグリシジルエ  
ーテル、ポリカプロラクトング  
リシジルエステルグリシジルエ  
ーテル、などに代表される、片  
末端あるいは両末端にアクリレ  
ート基、メタクリレート基、ビ  
ニル基、グリシジル基等の重合  
可能な官能基をもつポリカプロ  
ラクトン。

## 【0053】

(c) ポリカプロラクトントリ  
オールの(メタ)アクリレート、  
ジ(メタ)アクリレート、トリ  
(メタ)アクリレート、ビニル  
エーテル、ジビニルエーテル、  
トリビニルエーテル、グリシジ  
ルエーテル、ジグリシジルエー  
テル、トリグリシジルエーテル。

(d) ジカルボン酸とアルキレ  
ングリコールとの重合体であ  
り、片末端あるいは両末端にア  
クリレート基、メタクリレート  
基、ビニル基、グリシジル基な  
どの重合可能な官能基をもつ脂  
肪族ポリエステル。

ester (meth)acrylate, polycaprolactone  
vinyl-ester vinyl ether, polycaprolactone glycidyl  
ester vinyl ether, a polycaprolactone vinyl-ester  
glycidyl ether, the polycaprolactone which has  
functional groups which can polymerize, such  
as an acrylate group, a methacrylate group, a  
vinyl group, and the glycidyl group, in the  
fragment end or both the terminal which are  
represented by the polycaprolactone glycidyl  
ester glycidyl ether etc.

## [0053]

(c) The (meth)acrylate of a polycaprolactone  
triol, a di(meth)acrylate, a tri (meth)acrylate,  
vinyl ether, the divinyl ether, trivinyl ether, a  
glycidyl ether, a diglycidyl ether, triglycidyl ether.  
(d) It is the polymer of dicarboxylic acid and the  
alkylene glycol.

Aliphatic polyester which has functional groups  
which can polymerize, such as an acrylate  
group, a methacrylate group, a vinyl group, and  
the glycidyl group, in a fragment end or both  
terminal.

## 【0054】

(e) 片末端あるいは両末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシジル基等の重合可能な官能基をもつ脂肪族ポリアルキレンカーボネート。

(f) ジカルボン酸無水物の重合体であり、末端にアクリレート基、メタクリレート基、ビニル基、グリシジル基等の重合可能な官能基をもつ脂肪族ポリアンhydride。

## 【0055】

(g) ポリグリシジル (メタ)アクリレート、ポリアリル (メタ)アクリレート、ポリビニル (メタ)アクリレート等、側鎖にビニル基、グリシジル基、アリル基等の官能基を有するポリアクリル酸エステルやポリメタクリル酸エステル。

(h) ポリケイ皮酸ビニル、ポリビニルアジドベンザル、エポキシ樹脂等。これらの中でも、後述するような加熱焼成による多孔質ケイ素酸化物への変換が容易である脂肪族ポリエーテル、脂肪族ポリエステル、脂肪族ポリカーボネート、脂肪族ポリアンhydrideなどが特に好適に用いられる。

## 【0056】

以上本発明に用いることのでき

## [0054]

(e) The aliphatic polyalkylene carbonate which has functional groups which can polymerize, such as an acrylate group, a methacrylate group, a vinyl group, and the glycidyl group, in a fragment end or both terminal.

(f) It is the polymer of the dicarboxylic acid anhydride.

The aliphatic polyanthus hydride which has in the terminal functional groups which can polymerize, such as an acrylate group, a methacrylate group, a vinyl group, and the glycidyl group.

## [0055]

(g) Polyacrylic acid and the polymethacrylic acid ester which have functional groups, such as a vinyl group, the glycidyl group, and an allyl group, in side chain, such as a polyglycidyl (meth)acrylate, a polyallyl (meth)acrylate, and a polyvinyl (meth)acrylate.

(h) The poly cinnamic-acid vinyl, a polyvinyl azide benzal, an epoxy resin, etc.

Among these, an aliphatic poly ether, aliphatic polyester, aliphatic polycarbonate, and aliphatic polyanthus hydride with the easy conversion to the porous silicon oxide by heat baking processing which is mentioned later etc. is used especially suitably.

## [0056]

It demonstrated the organic polymer which can

る有機ポリマーについて説明したが、有機ポリマーの分子量は数平均で100～100万、好ましくは100～30万、より好ましくは200～5万である。分子量が100以下であると、有機ポリマーがシリカ／有機ポリマー複合体から除去されるのが速すぎて、所望するような空孔率を持った多孔性シリカ薄膜が得られないし、ポリマー分子量が100万を越えると、今度はポリマーが除去される速度が遅すぎて、ポリマーが残存するので好ましくない。特に、より好ましいポリマーの分子量は200～5万であり、この場合には、低温でかつ短時間に所望するような高い空孔率を持った多孔性シリカ薄膜がきわめて容易に得られる。ここで注目すべきことは、多孔性シリカの空孔の大きさは、ポリマーの分子量にあまり依存せずに、きわめて小さくかつ均一なことである。

#### 【0057】

本発明で用いるブロックコポリマーの各ブロックの分子量は100～10万、好ましくは100～5万、より好ましくは200～2万である。分子量が100以下でも10万以上でも、シリカ前駆体とポリマー間で適度な相溶性が得られないので、多孔

be used for this invention above.

However, the molecular weight of an organic polymer is a number average, and is 100-1 million, preferably it is 100-300,000, more preferably, it is 200-50,000.

If a porous silica thin film with a porosity it is too quick that an organic polymer is removed from a silica / organic polymer composite body as molecular weight is 100 or less, and is desired is not obtained and polymer molecular weight exceeds 1 million, the speed from which a polymer is removed is too slow shortly, and since a polymer remains, it is not desirable.

Particularly the molecular weight of a more preferable polymer is 200-50,000.

In this case, a porous silica thin film with a high porosity which it is low temperature and is desired for a short time is obtained very easily.

What should be observed here, the size of the porosity of a porous silica, it is uniform very small for being seldom dependent on the molecular weight of a polymer.

#### [0057]

The molecular weight of each block of a block copolymer which it uses by this invention is 100-100,000, preferably it is 100-50,000, more preferably, it is 200-20,000.

100 or less and 100,000 or more, since a compatibility with molecular weight moderate between the silica precursor and a polymer does not have profit, the mechanical strength of

性シリカ薄膜の機械強度が発現されない。本発明における有機ポリマーの添加量は、出発原料であるアルコキシシランの仕込み全量が加水分解および縮合反応したと仮定して得られるシロキサン 1 重量部に対し 0.01 ～ 1.0 重量部、好ましくは 0.05 ～ 0.5 重量部、さらに好ましくは 0.1 ～ 0.3 重量部である。有機ポリマーの添加量が 0.01 重量部より少ないと多孔体が得られず、また 1.0 重量部より多くても、十分な機械強度を有する多孔性シリカが得られず、実用性に乏しい。

## 【0058】

尚、アルコキシシランの仕込み全量が加水分解および縮合反応したと仮定して得られるシロキサンとは一般式 (1) ～ (3) の  $\text{SiOR}^1$  基が 100% 加水分解されて  $\text{SiOH}$  になり、さらに 100% 縮合してシロキサン構造になったものを言う。次に本発明に用いることのできる溶媒 (C) について説明する。本発明に用いることのできる溶媒 (C) は、アルコール系溶媒、ケトン系溶媒、アミド系溶媒およびエステル系溶媒の群から選ばれた少なくとも 1 種の溶媒に溶解または分散してなる。

## 【0059】

a porous silica thin film does not express.

The additional amount of the organic polymer in this invention, the preparation whole quantity of the alkoxysilane which is a starting material is 0.01 to 10 weight-parts to hydrolysis and 1 weight-part of siloxane obtained by assuming that it carried out the condensing reaction, preferably it is 0.05 to 5 weight-parts, furthermore, preferably it is 0.5 to 3 weight-parts.

If there are few additional amounts of an organic polymer than 0.01 weight-parts, a porous substance will not be obtained, and even if [ than 10 weight-parts ] more, the porous silica which has sufficient mechanical strength is not obtained, but it is lacking in practicability.

## [0058]

In addition, the  $\text{SiOR}^1$  group of General formula (1)-(3) is hydrolyzed 100%, and the preparation whole quantity of an alkoxysilane constitutes hydrolysis and siloxane obtained by assuming that it carried out the condensing reaction to  $\text{SiOH}$ , furthermore, it says what condensed 100% and became the siloxane structure.

Next, it demonstrates solvent (C) which can be used for this invention.

It dissolves or disperses solvent (C) which can be used for this invention to at least 1 type of solvent chosen from the group of alcohol solvent, a ketone solvent, the amido type solvent, and ester solvent.

## [0059]



ここで、アルコール系溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、sec-ヘプタノール、ヘプタノール-3、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール、sec-オクタノール、n-ノニルアルコール、2,6-ジメチルヘプタノール-4、n-デカノール、sec-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、sec-テトラデシルアルコール、sec-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3,3,5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、ジアセトンアルコールなどのモノアルコール系溶媒、およびエチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2,4、2-メチルペンタンジオール-2,4、ヘキサジオール-2,5、ヘプタンジオール-2,4、2-エチルヘキサジオール-

Here, as alcohol solvent, they are methanol, ethanol, and n-propanol, i-propanol, n-butanol, i-butanol, a sec-butanol, t-butanol, n-pentanol, i-pentanol, 2-methyl butanol, sec-pentanol, t-pentanol, 3-methoxy butanol, n-hexanol, 2-methyl pentanol, a sec-hexanol, the diethyl butanol, a sec-heptanol, a heptanol -3, n-octanol, the diethyl hexanol, sec-octanol, a nonyl alcohol, the 2,6-dimethyl heptanol -4, n-decanol, a sec-undecyl alcohol, trimethyl nonyl alcohol, sec-tetradecyl alcohol, sec-heptadecyl alcohol, a phenol, a cyclohexanol, a methyl cyclohexanol, 3,3,5-trimethyl cyclohexanol, mono alcohol solvent, such as benzyl alcohol and diacetone alcohol, and an ethylene glycol, a 1,2-propylene glycol, 1,3-butylene glycol, pentanediol [ - 2, 4 diethyl hexanediol-1,3, diethylene glycol, ] - 2,4,2-methyl pentanediol - 2, 4, hexanediol - 2, 5, heptane diol

Polyhydric-alcohol type solvent, such as a dipropylene glycol, a triethyleneglycol, and a tripropylene glycol, and an ethylene glycol monomethyl ether, an ethylene glycol monoethyl ether, ethylene-glycol mono propylether, an ethylene glycol monobutyl ether, ethylene-glycol monohexyl ether, an ethylene glycol monophenyl ether, an ethylene-glycol mono-diethyl butyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, a diethylene glycol monoethyl ether, diethylene glycol mono propylether, a diethylene glycol monobutyl ether, diethylene glycol monohexyl ether, a propylene glycol monomethyl ether, a propylene-glycol momoethyl ether, propylene-glycol mono propylether, a propylene-glycol monobutyl ether, it can



1, 3, ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコールなどの多価アルコール系溶媒、およびエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテルなどの多価アルコール部分エーテル系溶媒などを挙げることができる。これらのアルコール系溶媒は、1種ある

mention polyhydric-alcohol partial ether solvents, such as dipropylene-glycol monomethyl ether, a dipropylene-glycol momoethyl ether, and dipropylene-glycol mono propylether, etc.

Such alcohol solvent may use simultaneously one sort or 2 or more types.

いは2種以上を同時に使用してもよい。

## 【0060】

これらアルコールのうち、n-プロパノール、i-プロパノール、n-ブタノール、i-ブタノール、sec-ブタノール、t-ブタノール、n-ペンタノール、i-ペンタノール、2-メチルブタノール、sec-ペンタノール、t-ペンタノール、3-メトキシブタノール、n-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、sec-ヘキサノール、2-エチルブタノール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどが好ましい。ケトン系溶媒としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチル-n-プロピルケトン、メチル-n-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-i-ブチルケトン、メチル-n-ペンチルケトン、エチル-n-ブチルケトン、メチル-n-ヘキシルケトン、ジ-i-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2,4-ペンタンジオン、アセトニルアセトン、アセトフェノン、フェンチオンなどのほか、アセ

## [0060]

N- propanol among these alcohol, i- propanol, n- butanol, i- butanol, a sec-butanol, t- butanol, n- pentanol, i- pentanol, 2-methyl butanol, sec-pentanol, t- pentanol, 3-methoxy butanol, n- hexanol, 2-methyl pentanol, a sec-hexanol, the diethyl butanol, a propylene glycol monomethyl ether, a propylene-glycol momoethyl ether, propylene-glycol mono propylether, a propylene-glycol monobutyl ether, etc. are desirable.

As a ketone solvent, they are acetone, methyl ethyl ketone, and a methyl- n- propyl ketone, methyl- n- butyl ketone, diethyl ketone, methyl- i- butyl ketone, a methyl- n- pentyl ketone, an ethyl-n- butyl ketone, a methyl- n- hexyl ketone, a di- i- butyl ketone, a trimethyl nonanone, cyclohexanone, 2-hexanone, a methylcyclohexanone, a 2,4- pentane dione, an acetonylacetone, acetylacetone besides being an acetophenone, fenchone, etc., 2, 4-hexane dione, a 2,4- heptane dione, 3, 5-heptane dione, a 2,4- octane dione, a 3,5- octane dione, a 2,4- nonane dione, a 3,5- nonane dione, (beta)-diketones, such as 5-methyl-2, 4-hexane dione, 2,2,6,6-tetramethyl- 3,5- heptane dione, 1,1,1, and a 5,5,5-hexafluoro -2,4- heptane dione, are mentioned.

One kind or 2 or more types may be simultaneously used for these ketone solvents.

チルアセトン、2, 4-ヘキサ  
ンジオン、2, 4-ヘプタンジ  
オン、3, 5-ヘプタンジ  
オン、2, 4-オクタンジ  
オン、3, 5-オクタンジ  
オン、2, 4-ノナ  
ンジオン、3, 5-ノナ  
ンジオン、5-メチル-2, 4-ヘキサ  
ンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメ  
チル-3, 5-ヘプタンジ  
オン、1, 1, 1, 5, 5, 5-ヘキサ  
フルオロ-2, 4-ヘプタンジ  
オンなどの $\beta$ -ジケトン類などが  
挙げられる。これらのケトン系  
溶媒は、1種あるいは2種以上  
を同時に使用してもよい。

## 【0061】

アミド系溶媒としては、ホルム  
アミド、N-メチルホルムアミ  
ド、N, N-ジメチルホルムアミ  
ド、N-エチルホルムアミド、N,  
N-ジエチルホルムアミド、アセ  
トアミド、N-メチルアセトアミ  
ド、N, N-ジメチルアセトア  
ミド、N-エチルアセトアミド、  
N, N-ジエチルアセトアミド、  
N-メチルプロピオンアミド、N  
-メチルピロリドン、N-ホルミ  
ルモルホリン、N-ホルミルピペ  
リジン、N-ホルミルピロリジ  
ン、N-アセチルモルホリン、N  
-アセチルピペリジン、N-アセ  
チルピロリジンなどが挙げられ  
る。これらアミド系溶媒は、1  
種あるいは2種以上を同時に使  
用してもよい。

## [0061]

As amido type solvent, formamide, N-methyl  
formamide, a N,N-dimethylformamide, N-ethyl  
formamide, N,N-diethyl formamide, an  
acetamide, N-methyl acetamide, a  
N,N-dimethylacetamide, N-ethyl acetamide, a  
N,N-diethyl acetamide, N-methyl propionamide,  
N-methyl pyrrolidone, N-formyl morpholine,  
N-formyl piperidine, N-formyl pyrrolidine,  
N-acetyl morpholine, N-acetyl piperidine,  
N-acetyl pyrrolidine, etc. are mentioned.

One sort or 2 or more types may be  
simultaneously used for the these amido type  
solvent.

## 【0062】

エステル系溶媒としては、ジエチルカーボネート、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、炭酸ジエチル、酢酸メチル、酢酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエー

## [0062]

As ester solvent, they are a diethyl carbonate, an ethylene carbonate, and a propylene carbonate, diethyl carbonate, methyl acetate, ethyl acetate, a (gamma)-butyrolactone, a (gamma)-valerolactone, a n propyl acetate, an acetic-acid i-propyl, acetic-acid n-butyl, acetic-acid i-butyl, acetic-acid sec-butyl, an acetic-acid n-pentyl, an acetic-acid sec-pentyl, acetic acid 3-methoxy butyl, methyl acetate pentyl, acetic-acid diethyl butyl, an octyl acetate, a benzyl acetate, an acetic-acid cyclohexyl, a methyl acetate cyclohexyl, a n nonyl acetate, a methyl acetoacetate, ethyl acetoacetate, an acetic-acid ethylene glycol monomethyl ether, an acetic-acid ethylene glycol monoethyl ether, acetic-acid diethylene glycol monomethyl ether, an acetic-acid diethylene glycol monoethyl ether, an acetic-acid diethylene glycol mono-n-butyl ether, an acetic-acid propylene glycol monomethyl ether, an acetic-acid propylene-glycol momoethyl ether, acetic-acid propylene-glycol mono propylether, an acetic-acid propylene-glycol monobutyl ether, acetic-acid dipropylene-glycol monomethyl ether, an acetic-acid dipropylene-glycol momoethyl ether, di-acetic-acid glycol, acetic-acid methoxy tri glycol, an ethylpropionate, propionic-acid n-butyl, the propionic-acid i-amyl, a diethyl oxalate, oxalic-acid di-n-butyl, a methyl lactate, an ethyl lactate, lactic acid n-butyl, the lactic acid n-amyl, diethyl malonate, the dimethyl phthalate, diethyl phthalate, etc. are mentioned.

テル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 n-ブチル、プロピオン酸 i-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-n-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 n-ブチル、乳酸 n-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどが挙げられる。これらエステル系溶媒は、1種あるいは2種以上を同時に使用してもよい。

These ester solvent may use simultaneously one sort or 2 or more types.

#### 【0063】

なお、溶媒 (C) として、アルコール系溶媒および／またはエステル系溶媒を用いると、塗布性が良好で、かつ貯蔵安定性に優れた組成物が得られる点で好ましい。本発明の塗布組成物は、上記の溶媒 (C) を含有するが、シリカ前駆体 (A) を加水分解および／または縮合する際に、同様の溶媒を追加添加することができる。

#### [0063]

In addition, as solvent (C), when alcohol solvent and/or ester solvent are used, application properties are good and desirable at the point of view that the composition excellent in the storage stability is obtained.

The application composition of this invention contains above-mentioned solvent (C).

However, when hydrolyzing and/or condensing silica precursor (A), it can carry out additional adding of the similar solvent.

#### 【0064】

本発明では塗布組成物に酸を添加してもよい。本発明で用いることができる酸の具体例としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、フッ酸、トリポリリン酸、ホスフオン酸、ホスフィン酸などの無機酸を挙げることができる。有機酸としては、例えば、酢酸、

#### [0064]

It is sufficient to add an acid to an application composition in this invention.

As an example of the acid which can be used by this invention, it can mention inorganic acid, such as the hydrochloric acid, nitric acid, a sulfuric acid, phosphoric acid, a hydrofluoric acid, a tripolyphosphoric acid, a phosphonic acid, and a phosphinic acid.



プロピオン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、ヘプタン酸、オクタン酸、ノナン酸、デカン酸、シュウ酸、マレイン酸、メチルマロン酸、アジピン酸、セバシン酸、没食子酸、酪酸、メリット酸、アラキドン酸、シキミ酸、2-エチルヘキサン酸、オレイン酸、ステアリン酸、リノール酸、リノレイン酸、サリチル酸、安息香酸、p-アミノ安息香酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、ギ酸、マロン酸、スルホン酸、フタル酸、フマル酸、クエン酸、酒石酸、コハク酸、イソニコチン酸などを挙げることができる。

## 【0065】

また、本発明の塗布溶液を基板上に塗布した後で酸として機能するような化合物も含まれる。具体的には芳香族スルホン酸エステルやカルボン酸エステルのような、加熱または光により分解して酸を発生する化合物が挙げられる。酸は単独で用いても、2種以上を併用してもよい。これらの酸成分の添加量は出発原料として仕込まれる一般式(1)～(3)のSiOR<sup>1</sup>基1モルに対し1モル以下、好ましくは0.1モル以下が適当である。1モ

As an organic acid, they are an acetic acid, a propionic acid, a butanoic acid, and a pentanoic acid, for example, hexanoic acid, a heptanoic acid, octanoic acid, a nonoic acid, decanoic acid, an oxalic acid, a maleic acid, methylmalonic acid, adipic acid, a sebacic acid, a gallic acid, a butyric acid, a mellitic acid, the arachidonic acid, shikimic acid, diethyl hexanoic acid, an oleic acid, a stearic acid, a linoleic acid, a linolein acid, a salicylic acid, a benzoic acid, the p-aminobenzoic acid, p-toluenesulfonic acid, a benzenesulfonic acid, a monochloroacetic acid, a dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, a trifluoroacetic acid, a formic acid, the malonic acid, a sulfonic acid, a phthalic acid, a fumaric acid, a citric acid, tartaric acid, a succinic acid, isonicotinic acid

It can mention these etc.

## [0065]

Moreover, after applying the application solution of this invention on a base plate, a compound which functions as an acid is also contained.

The compound which degrades by the heat or the light specifically like aromatic sulfonate or a carboxylate, and generates an acid is mentioned.

It may use an acid independently or it may use 2 or more types together.

The additional amount of these acid component is 1 mol or less to 1 mol of SiOR<sup>1</sup> groups of General formula (1)-(3) prepared as a starting material, preferably 0.1 mol or less is suitable.

If more than 1 mol, a deposit will form, the

ルより多いと沈殿物が生成し、均質な多孔質のケイ素酸化物からなる塗膜が得られ難くなる場合がある。

coating film which is made up of a homogeneous porous silicon oxide may not no longer be obtained.

#### 【0066】

以上説明した本発明の塗布組成物は、4官能性のアルコキシラン等に対して特定量の1官能性および／または2官能性のアルコキシラン等、さらに、ポリエーテルブロックコポリマー、酸とを組み合わせることによってそれから製造される多孔性シリカ薄膜の比誘電率を著しく低くすることができる。その理由については明らかではないが、複合体もしくは多孔体中に存在するシリカ末端基であるシラノール基（シラノール基は吸水性で、薄膜の誘電率が著しく上昇させる原因となる）と該1, 2官能性のアルコキシラン等との反応を、ポリエーテルブロックコポリマーと酸の作用により促進することにより、シラノール基が失活されるためと推定している。

#### [0066]

The application composition of this invention demonstrated above, with respect to the alkoxysilane of four functionality etc.

Monofunctional and/or bifunctional alkoxysilane, etc., of a specific amount, moreover, it can make remarkably low the dielectric constant of the porous silica thin film manufactured from it by combining a poly ether block copolymer and an acid.

Although it is not clear about that reason, it presumes because a silanol group is deactivated the reaction of the silanol group (a silanol group is water absorptive and becomes the cause by which the dielectric constant of a thin film lets it raise remarkably) which is a silica terminal group which exists in a composite body or a porous substance, this 1, a bifunctional alkoxysilane, etc., etc. by promoting with an effect of a polyether block copolymer and an acid.

#### 【0067】

その他、所望であれば、たとえばコロイド状シリカや界面活性剤などの成分を添加してもよいし、感光性付与のための光触媒発生剤、基板との密着性を高めるための密着性向上剤、長期保

#### [0067]

In addition, if desired, it may add component, such as colloidal silica and a surface active agent, for example, and can also add additives as desired, such as a stabilizer for the adherence improving agent for raising the photocatalyst generating agent for

存のための安定剤など任意の添加物を、本発明の趣旨を損なわない範囲で本発明の塗布組成物に添加することも可能である。

**【0068】**

次に本発明の塗布組成物の製造方法について説明する。本発明の塗布組成物の製造方法としては、一般式(1)と一般式(2)および/または一般式(3)のアルコキシシランを出発原料として仕込んだ後、水を添加して加水分解、縮合反応を行った後で、有機ポリマーまたは溶媒を加えても良いし、一般式(1)と一般式(2)および/または一般式(3)にあらかじめ、有機ポリマーまたは溶媒を添加しておいてから、加水分解、重縮合反応を行ってもよい。

**【0069】**

本発明において、アルコキシシランの加水分解には水が必要である。アルコキシシランに対する水の添加は液体のまま、あるいはアルコールや水溶液として加えるのが一般的であるが、水蒸気の形で加えてもかまわない。水の添加を急激に行うと、アルコキシシランの種類によっては加水分解と縮合が速すぎて沈殿を生じる場合があるため、水の添加に十分な時間をかけ

photosensitive providing, and adhesiveness with a base plate, and saving for a long time, to the application composition of this invention in the range which does not impair the meaning of this invention.

**[0068]**

Next, it demonstrates the manufacturing method of the application composition of this invention.

After adding and hydrolyzing water as a manufacturing method of the application composition of this invention after preparing the alkoxysilane of General formula (1), General formula (2), and/or General formula (3) as a starting material, and performing a condensing reaction, it may add an organic polymer or the solvent, and since an organic polymer or the solvent is added to General formula (1), General formula (2), and/or General formula (3), it is sufficient to perform hydrolysis and a polycondensation reaction to them beforehand.

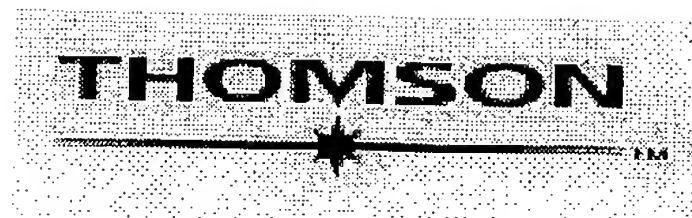
**[0069]**

In this invention, water is necessary for hydrolysis of an alkoxysilane.

As for adding of the water with respect to an alkoxysilane, it is common to add as alcohol with the liquid or an aqueous solution.

However, it is sufficient to add in the form of water vapor.

If adding of water is performed rapidly, since hydrolysis and condensation are too quick and may produce precipitation depending on the kind of alkoxysilane, it spends sufficient time for adding of water, in order to make it homogenize,



る、均一化させるためにアルコールなどの溶媒を共存させる、低温で添加するなどの手法が単独または組み合わせて用いられる。

**【0070】**

水は加水分解、重縮合反応中に全量または断続的に加えてもよい。アルコキシシランは水の存在下、加水分解してシラノールになり、次にシラノール基間の縮合反応によりシロキサン結合を有するオリゴマー状のシリカ前駆体へと生長する。本発明の塗布組成物では予めアルコキシシランをオリゴマー状にしておくほうが、(1)塗布液粘度が適度に上がるので、塗膜の保形性が確保でき膜厚を均一にできる、(2)さらにシリカ前駆体がゲル化する場合に、シリカ骨格の形成がマイルドに起こるので、膜収縮が起こり難く、より好ましい。

**【0071】**

本発明において、アルコキシシランを加水分解するときの温度は通常0～150℃、好ましくは0～100℃、より好ましくは0℃～50℃である。0℃よりも低いと加水分解の進行が十分でないし、逆に150℃を超えると反応が急激に進行しすぎて、溶液のゲル化が起こる場合

it lets solvent, such as alcohol, exist together. It is low temperature and the procedure of adding is used individually or in combination.

**[0070]**

It is sufficient to add water to the whole quantity or an intermittence target into hydrolysis and a polycondensation reaction.

It hydrolyzes an alkoxysilane in the presence of water, it becomes a silanol, and grows to the silica precursor of the form of an oligomer which has a siloxane bond by the condensing reaction between silanol groups next.

In the application composition of this invention, making the alkoxysilane beforehand an oligomer form, (1) An applied-liquid viscosity goes up moderately, therefore, it can secure the preservation of a coating film and can make film thickness uniform, (2) When the silica precursor gelatinizes further, formation of a silica skeleton takes place mildly, therefore, membrane contraction does not take place, it is more preferable.

**[0071]**

In this invention, the temperature when hydrolyzing an alkoxysilane is usually 0-150 (degree C), preferably it is 0 - 100 degrees C, more preferably, it is 0 degree C-50 degree C. Advance of hydrolysis is not enough if lower than 0 degree C, conversely, if it exceeds 150 degrees C, reaction will advance too much rapidly, a gelling of a solution happens and is not desirable.



があり好ましくない。本発明の塗布組成物に含有されるシリカ前駆体の縮合率は10～90%、好ましくは20～85%、より好ましくは30～85%である。縮合率が10%よりも低いと、上記の(1)および(2)が達成されないので、好ましくない。縮合率が90%を超えると塗布組成物全体がゲル化してしまう。

**【0072】**

尚、シリカ前駆体の縮合率は後述するシリカ組成比を求める場合と同様の測定法により算出される。また、塗布組成物中のナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属および鉄の含量が、15ppb以下、特に10ppb以下であることが塗膜の低リーク電流の観点から好ましい。アルカリ金属および鉄は、使用する原料から混入する場合があります。シリカ前駆体(A)、有機ポリマー(B)および溶媒(C)などを蒸留などにより精製することが好ましい。

**【0073】**

本発明では以上のようにして得られる塗布組成物を塗布液として用い、得られた塗膜中のシリカ前駆体をゲル化させることによって、シリカ／有機ポリマー複合体薄膜を得ることができ

The rate of fusing of the silica precursor which it contains in the application composition of this invention is 10 to 90%, preferably it is 20 to 85%, more preferably, it is 30 to 85%.

Since above-mentioned (1) and (2) will not be attained if rate of fusing is lower than 10%, it is not desirable.

If rate of fusing exceeds 90%, the application whole composition will gelatinize.

**[0072]**

In addition, the rate of fusing of the silica precursor is computed by the measuring method similar to, when requiring for the silica composition ratio which it mentions later.

Moreover, the content of alkali metals, such as sodium in an application composition and potassium, and iron is 15 or less ppb, it is desirable from a viewpoint of the low leak electric current of a coating film that they are particularly 10 or less ppb.

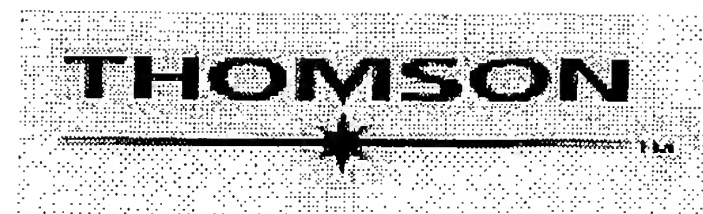
It may mix an alkali metal and iron from the raw material to be used.

It is desirable to purify silica precursor (A), organic polymer (B), solvent (C), etc. by distillation etc.

**[0073]**

It can obtain a silica / organic polymer composite-body thin film by gelatinizing the silica precursor in the obtained coating film, using the application composition obtained by making it above in this invention as an applied liquid.





る。以下、本発明の塗布組成物を塗膜して薄膜を得る方法、および薄膜をゲル化して複合体薄膜とする方法、さらに複合体薄膜から有機ポリマーを除去させる方法について詳細に説明する。

**【0074】**

本発明における塗布組成物の全固形分濃度は、先記のごとく2～30重量%が好ましいが、使用目的に応じて適宜調整される。塗布組成物の全固形分濃度が2～30重量%であると、塗膜の膜厚が適当な範囲となり、保存安定性もより優れるものである。なお、この全固形分濃度の調整は、必要であれば、濃縮または上記溶媒(C)による希釈によって行われる。全固形分濃度は既知量の塗布組成物に対するアルコキシシランの全量が加水分解および縮合反応して得られるシロキサン化合物の重量%として求められる。

**【0075】**

本発明において、薄膜の形成は基板上に本発明の塗布組成物を塗布することによって行う。塗布方法としては流延、浸漬、スピンコートなどの周知の方法で

It demonstrates the method of carrying out the coating film of the application composition of this invention, and obtaining a thin film hereafter, and the method of gelatinizing a thin film and making it into a composite-body thin film, and the method of removing an organic polymer from a composite-body thin film further in detail.

**[0074]**

As for total-solid concentration of the application composition in this invention, 2 to 30 weight% is desirable like the account of the point.

However, according to a purpose of use, it adjusts suitably.

The film thickness of a coating film becomes that total-solid concentration of an application composition is 2 to 30 weight% with the suitable range, storage stability also is more excellent.

In addition, if this total-solid concentration needs to be adjusted, it will be performed by concentration or dilution by above-mentioned solvent (C).

Total-solid concentration is required for the whole quantity of the alkoxysilane with respect to the application composition of a known amount as weight% of hydrolysis and the siloxane compound obtained by carrying out a condensing reaction.

**[0075]**

In this invention, it performs formation of a thin film by applying the application composition of this invention on a base plate.

As a coating method, it can carry out by the method of common knowledge, such as spread,

行うことができるが、半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層の製造に用いるにはスピンコートが好適である。薄膜の厚さは塗布組成物の粘度や回転速度を変えることによって  $0.1 \mu\text{m}$  ~  $100 \mu\text{m}$  の範囲で制御できる。 $100 \mu\text{m}$  より厚いとクラックが発生する場合がある。半導体素子の多層配線構造体用の絶縁層としては、通常  $0.1 \mu\text{m}$  ~  $5 \mu\text{m}$  の範囲で用いられる。

## 【0076】

基板としてはシリコン、ゲルマニウム等の半導体基板、ガリウム-ヒ素、インジウム-アンチモン等の化合物半導体基板等を用いこともできるし、これらの表面に他の物質の薄膜を形成したうえで用いることも可能である。この場合、薄膜としてはアルミニウム、チタン、クロム、ニッケル、銅、銀、タンタル、タングステン、オスミウム、白金、金などの金属の他に、二酸化ケイ素、フッ素化ガラス、リンガラス、ホウ素-リンガラス、ホウケイ酸ガラス、多結晶シリコン、アルミナ、チタニア、ジルコニア、窒化シリコン、窒化チタン、窒化タンタル、窒化ホウ素、水素化シルセスキオキサ

an immersion, and spin coat.

However, spin coat is suitable to use for manufacture of the insulating layer for the multilayer-interconnection structures of a semiconductor element.

The thickness of a thin film is controllable in 0.1 micrometer - 100 micrometer by changing the viscosity and rotating speed of an application composition.

If thicker than 100 micrometer, a crack may occur.

As an insulating layer for the multilayer-interconnection structures of a semiconductor element, it is usually used in 0.1 micrometer - 5 micrometer.

## [0076]

Things are also made using compound-semiconductor base plates, such as semiconductor substrates, such as silicon and germanium, a gallium-arsenic, and indium-antimony, etc. as a base plate.

It can also use, after forming the thin film of the other matter in these surfaces.

In this case, as a thin film, to everything but metals, such as aluminum, titanium, chrome, nickel, copper, silver, a tantalum, tungsten, osmium, platinum, and gold

Silicon dioxide, fluorinated glass, and phosphorus glass, boron-phosphorus glass, borosilicate glass, a polycrystalline silicon, an alumina, a titania, zirconia, inorganic compound, such as a silicon nitride, a titanium nitride, a tantalum nitride, boron nitride, and hydrogenation silsesquioxane, methyl silsesquioxane, amorphous carbon, fluorinated

ン等の無機化合物、メチルシラセスキオキサン、アモルファスカーボン、フッ素化アモルファスカーボン、ポリイミド、その他任意のブロックコポリマーからなる薄膜を用いることができる。

## 【0077】

薄膜の形成に先立ち、上記基板の表面を、あらかじめ密着向上剤で処理してもよい。この場合の密着向上剤としてはいわゆるシランカップリング剤として用いられるものやアルミニウムキレート化合物などを使用することができる。特に好適に用いられるものとして、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジクロロシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリ

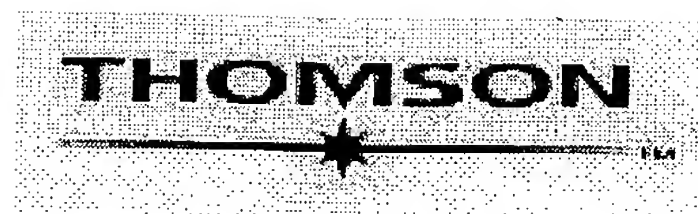
amorphous carbon, a polyimide, other block copolymers as desired, it can use the thin film which is made up of these.

## [0077]

Prior to, it is sufficient to treat the surface of the above-mentioned base plate by the contact improvement agent beforehand to formation of a thin film.

It can use a thing, aluminum chelate compound, etc. which are used as the so-called silane coupling agent as a contact improvement agent in this case.

As what is used especially suitably, it is 3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-aminopropyl triethoxysilane, an N-(2-amino ethyl) -3-aminopropyl trimethoxysilane, n-(2-amino ethyl) -3-aminopropyl methyl-di methoxysilane, a vinyl trichlorosilane, a vinyl triethoxysilane, 3-chloropropyl trimethoxysilane, 3-chloropropyl methyl-di chlorosilane, 3-chloropropyl methyl-di methoxysilane, 3-chloropropyl methyl-di ethoxysilane, 3-mercapto propyl trimethoxysilane, 3-glycidoxy propyl trimethoxysilane, 3-glycidoxy propylmethyl dimethoxysilane, 3-methacryloxy propyl trimethoxysilane, 3-methacryloxy propylmethyl dimethoxysilane, a hexamethyldisilazane, an ethyl acetoacetate aluminum di isopropylate, an aluminum tris (ethyl acetoacetate), an aluminum bis (ethyl acetoacetate) mono acetylacetonate, an aluminum tris (acetylacetonate), etc. are



シドキシプロピルメチルジメト mentioned.  
 キンシラン、3-メタクリロキ  
 シプロピルトリメトキンシラ  
 シ、3-メタクリロキシプロピ  
 ルメチルジメトキンシラン、ヘ  
 キサメチルジシラザン、エチル  
 アセトアセテートアルミニウム  
 ジイソプロピレート、アルミニ  
 ウムトリス (エチルアセトアセ  
 テート)、アルミニウムビス (エ  
 チルアセトアセテート) モノア  
 セチルアセトネート、アルミニ  
 ウムトリス (アセチルアセトネ  
 ート) などが挙げられる。

## 【0078】

これらの密着向上剤を塗布する  
 にあたっては必要に応じて他の  
 添加物を加えたり、溶媒で希釈  
 して用いてもよい。密着向上剤  
 による処理は公知の方法で行  
 う。塗布組成物を塗膜にした後、  
 引き続き行うゲル化温度は特に  
 限定されないが、通常は100  
 ～300℃、好ましくは150  
 ～300℃、ゲル化反応に要す  
 る時間は熱処理温度、触媒添加  
 量や溶媒種および量によっても  
 異なるが、通常数秒間から10  
 時間の範囲である。好ましくは  
 30秒～5時間、よりこの好ま  
 しくは1分～2時間である。こ  
 の操作により、塗布組成物中の  
 シリカ前駆体のゲル化反応が十  
 分に進行しシリカとなる。

## [0078]

In applying these contact improvement agents,  
 it adds another additive as required.

Moreover, it is sufficient to dilute and use with  
 the solvent.

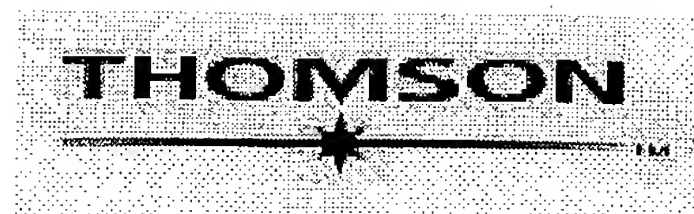
It performs treatment by the contact  
 improvement agent by the method of public  
 knowledge.

After using an application composition as a  
 coating film, the setting temperature in  
 particular that it performs succeedingly is not  
 limited, but preferably 100 - 300 degrees C of  
 necessary time usually change for 150 - 300  
 degrees C, and gelling reaction also with the  
 heat processing temperature, a catalyst  
 additional amount, or solvent kinds and  
 quantity.

Usually, it is the range of 10 hours from for  
 several seconds.

Preferably it is 30 second-5 hours, and, more  
 preferably, is 1 minute-2 hours.





By this operation, the gelling reaction of the silica precursor in an application composition fully advances, and constitutes a silica.

**【0079】**

シリカの縮合率として100%近くまで達する場合がある。通常は95%前後である。この場合の縮合率は、固体NMRやIR分析などで求めることができる。温度が100℃よりも低いと、後工程であるポリマー除去工程において、ゲル化が十分に進行する前にポリマーが除去され始めるので、その結果、塗膜の高密度化が起こってしまう。また、300℃よりも高いと、巨大なボイドが生成しやすく、後述するシリカ/有機ポリマー複合体薄膜の均質性が低下する。

**【0080】**

このようにして得られたシリカ/有機ポリマー複合体薄膜は、誘電率も低く、厚膜形成性があるので、このままで配線の絶縁部分として用いることもできるし、薄膜以外の用途、たとえば光学的膜や構造材料、フィルム、コーティング材などとして使用することも可能である。しかし、LSI多層配線の絶縁物としてさらに誘電率の低い材料を得ることを目的として、多孔性シリカ薄膜に変換することが好まし

**[0079]**

It may reach to about 100% as rate of fusing of a silica.

Usually, it is just over or below 95%.

It can require for the rate of fusing in this case by Solid NMR, IR analysis, etc.

In the polymer elimination process which is a post process when temperature is lower than 100 degrees C, a polymer begins to be removed before a gelling fully advances, therefore, as a result, the high-densification of a coating film will happen.

Moreover, if higher than 300 degrees C, it will be easy to form a huge void and the homogeneity of a silica / organic polymer composite-body thin film which it mentions later will fall.

**[0080]**

Thus, the dielectric constant of the obtained silica / organic polymer composite-body thin film is also low, and there is a thick-film formation, therefore, as it is, it can also use as insulated part of wiring.

It can also use it as applications other than a thin film, for example, an optical film and a structural material, a film, a coating material, etc.

However, it is desirable to convert into a porous silica thin film for the purpose of obtaining the material as an insulator of a LSI multilayer interconnection a dielectric constant is still



い。

lower.

【0081】

シリカ／有機ポリマー複合体薄膜から絶縁性の多孔性シリカ薄膜へは、シリカ／有機ポリマー複合体薄膜からポリマーを除去することによって行う。この時に、シリカ前駆体のゲル化反応が十分に進行していれば、シリカ／有機ポリマー複合体薄膜中の有機ポリマーが占有していた領域が、多孔性シリカ薄膜中の空孔としてつぶれずに残る。その結果、空隙率が高く、誘電率の低い多孔性シリカ薄膜を得ることができる。

【0082】

有機ポリマーを除去する方法としては、加熱、プラズマ処理、溶媒抽出などが挙げられるが、現行の半導体素子製造プロセスにおいて容易に実施可能であるという観点からは、加熱がもっとも好ましい。この場合、加熱温度は用いる有機ポリマーの種類に依存し、薄膜状態で単に蒸散除去されるもの、有機ポリマーの分解を伴って焼成除去されるもの、およびその混合した場合があるが、通常の加熱温度は300～450℃、好ましくは350～400℃の範囲である。300℃よりも低いと有機ポリマーの除去が不十分で、有

[0081]

To an insulating porous silica thin film, it carries out from a silica / organic polymer composite-body thin film by removing a polymer from a silica / organic polymer composite-body thin film.

At this time, if the gelling reaction of the silica precursor is fully advancing, the region which the organic polymer in a silica / organic polymer composite-body thin film occupied will remain, without being crushed as a porosity in a porous silica thin film.

As a result, a porosity is high and it can obtain the low porous silica thin film of a dielectric constant.

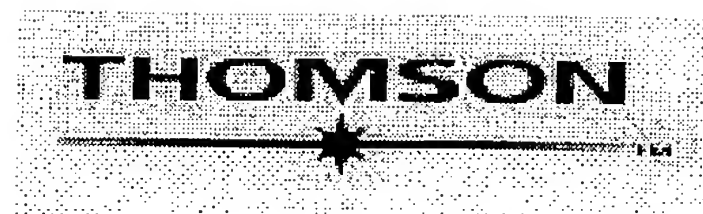
[0082]

Heat, a plasma processing, a solvent extraction, etc. are mentioned as method of removing an organic polymer.

However, from a viewpoint that it can implement easily in the present semiconductor-element manufacture process, heat is the most desirable.

In this case, it depends for heating temperature on the kind of organic polymer to be used, that by which transpiration elimination is only carried out by a thin film condition, the thing by which baking processing elimination is carried out with a degradation of an organic polymer, and that case where it mixes exist.

However, the usual heating temperature is 300 - 450 degrees C, preferably it is the range of 350 - 400 degrees C.



機物の不純物が残るため、誘電率の低い多孔性シリカ薄膜が得られない危険がある。また汚染ガス発生量も多い。逆に450℃よりも高い温度で処理することは、有機ポリマーの除去の点では好ましいが、半導体製造プロセスで用いるのは極めて困難である。

#### 【0083】

加熱時間は10秒～24時間の範囲で行うことが好ましい。好ましくは10秒～5時間、特にこの好ましくは1分～2時間である。10秒より短いと有機ポリマーの蒸散や分解が十分進行しないので、得られる多孔性シリカ薄膜に不純物として有機物が残存し、誘電率が低くならない。また通常熱分解や蒸散は24時間以内に終了するので、これ以上長時間の加熱はあまり意味をなさない。加熱は窒素、アルゴン、ヘリウムなどの不活性雰囲気下で行うのが好ましい。空気または酸素ガスを混入させたりといった酸化性雰囲気下で行うことも可能であるが、この場合には該酸化性ガスの濃度を、シリカ前駆体がゲル化する前に有機ポリマーが実質的に分

If lower than 300 degrees C, elimination of an organic polymer is inadequate, and in order that the impurity of an organic substance may remain, there are danger of the low porous silica thin film of a dielectric constant not being obtained.

Moreover, there are also many amounts of contamination gassings.

Conversely, it is desirable to treat at temperature higher than 450 degrees C in respect of elimination of an organic polymer.

However, it is very difficult to use in a semiconductor manufacture process.

#### [0083]

As for a heat time, it is desirable to carry out in 10 second-24 hours.

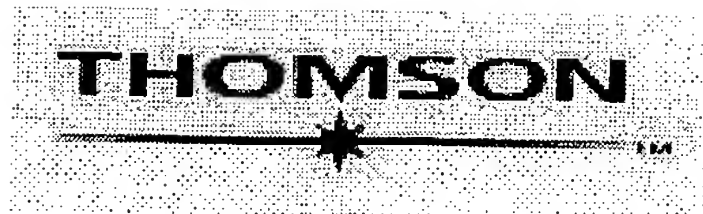
Preferably it is 10 second-5 hours, most preferably, it is 1 minute-2 hours.

Since transpiration or a degradation of an organic polymer will not advance enough if shorter than 10 seconds, an organic substance remains as an impurity in the porous silica thin film obtained, a dielectric constant does not become low.

Moreover, it usually completes thermal decomposition and transpiration within 24 hours, therefore, heat of a more than this long time seldom makes an implication.

It is desirable to perform heat by inert atmospheres, such as nitrogen, argon, and helium.

Although it can also carry out by the oxidative atmosphere of mixing air or oxygen gas, it is desirable to control concentration of this oxidizing gas in this case to concentration which



解しないような濃度に制御することが好ましい。

an organic polymer does not degrade substantially before the silica precursor gelatinizes.

【0084】

また、雰囲気中にアンモニア、水素などを存在させ、シリカ中に残存しているシラノール基を失活させることによって多孔性シリカ薄膜の吸湿性を低減させ、誘電率の上昇を抑制することもできる。以上の加熱条件下で本発明の有機ポリマーを除去した後の多孔性シリカ薄膜中の残渣ポリマー量は著しく低減されるので、先述したような有機ポリマーの分解ガスによる上層膜の接着力の低下や剥離などの現象がおこらない。尚、本発明の塗布組成物中の有機ポリマーがポリエーテルブロックコポリマーとシリカ前駆体に対して化学的に不活性な末端基を有するポリマーとを包含することで、さらにその効果が顕著になる。

[0084]

Moreover, it lets ammonia, hydrogen, etc. exist in atmosphere.

It reduces the hygroscopic property of a porous silica thin film by deactivating the silanol group which remains in a silica.

It can also control a raise of a dielectric constant.

The amount of residue polymers in the porous silica thin film after removing the organic polymer of this invention on the above heat conditions is reduced remarkably, therefore, phenomena by the cracked gas of like the mentioned above organic polymer, such as a decline of the adhesive strength of the upper membrane and exfoliation, do not start.

In addition, the effect becomes remarkable further because the organic polymer in the application composition of this invention includes a polyether block copolymer and the polymer which has a chemically inactive terminal group to the silica precursor.

【0085】

本発明はシリカ／有機ポリマー複合体薄膜を形成するステップを経た後ポリマーを除去するステップを上記条件下で行うものであれば、そのステップの前後に任意の温度や雰囲気によるステップを経ても問題はない。本発明において加熱は、半導体素

[0085]

If this invention performs the step which removes a polymer on the above-mentioned conditions after passing through the step which forms a silica / organic polymer composite-body thin film, it will be satisfactory also passing through the step by the temperature and atmosphere where it is as desired before and after the step.

子製造プロセス中で通常使用される枚葉型縦型炉あるいはホットプレート型の焼成システムを使用することができる。もちろん、本発明の製造工程を満足すれば、これらに限定されるものではない。

**【0086】**

以上、本発明の多孔性シリカ薄膜を用いることにより、機械強度が高く、かつ誘電率が十分に低いLSI用の多層配線用絶縁膜が成膜できる。本発明の多孔性シリカ薄膜の比誘電率は、通常2.8~1.2、好ましくは2.3~1.2、さらに好ましくは2.3~1.6である。この比誘電率は本発明の塗布組成物中の(B)成分の含有量により調節することができる。また、本発明の多孔性薄膜中には、BJH法による細孔分布測定において、20nm以上の空孔は実質上認められず、層間絶縁膜として好適である。

**【0087】**

本発明により得られる多孔性シリカ薄膜は、薄膜以外のバルク状の多孔性シリカ体、たとえば反射防止膜や光導波路のような光学的膜や触媒担体はじめ断熱材、吸収剤、カラム充填材、ケ

Heat can use the sheet-feed type vertical furnace or the hotplate type baking processing system usually used in a semiconductor-element manufacture process in this invention.

Of course, if the production process of this invention is satisfied, it will not be limited to these.

**[0086]**

As mentioned above, the thing for which it uses the porous silica thin film of this invention, a mechanical strength is high and it can form the insulation film for multilayer interconnections for LSI with a sufficiently low dielectric constant.

The dielectric constant of the porous silica thin film of this invention is usually 2.8-1.2, preferably it is 2.3-1.2, furthermore, preferably it is 2.3-1.6.

It can adjust this dielectric constant by the content of the (B) component in the application composition of this invention.

Moreover, in the porous thin film of this invention, it sets to the pore distribution measurement by BJH method, porosity 20 nm or more is not observed substantially, but is suitable as an interlayer insulation film.

**[0087]**

It can also use the porous silica thin film obtained by this invention at the porous silica body of the in the shape of a bulk other than a thin film, for example, anti-reflective coating, an optical film like a light guide, or the beginning of a catalyst support as a heat insulating material, an absorber, a column filling material, a caking



不透明化剤、セラミック、防煙剤、研磨剤、歯磨剤などとして使用することも可能である。

preventive, a thickener, a pigment, an opacification agent, a ceramic, a smoke-prevention agent, an abrasive, a toothbrushing agent, etc.

【0088】

[0088]

【発明の実施の形態】

[EMBODIMENT OF THE INVENTION]

以下、本発明を実施例および比較例をもって具体的に説明するが、本発明の範囲はこれら実施例などにより何ら限定されるものではない。多孔性シリカ薄膜製造用の塗布組成物および薄膜の評価は下記の方法により行った。

Hereafter, it specifically demonstrates this invention with an Example and Comparative Example.

The range of this invention is not limited at all by the these Example etc.

It performed the application composition for porous silica thin film manufacture, and evaluation of a thin film by the following method.

(1) シリカ組成比

(1) Silica composition ratio

本発明では塗布組成物中に含まれる官能性基数の異なるアルコキシシラン等に由来する珪素原子を各々 $^{29}\text{Si}$ -NMRによるシグナルの面積から算出した数値で表し、それらを対比することで塗布組成物中に含まれるアルコキシシラン等の組成比としている。また、その塗布組成物を用いて製造される絶縁性薄膜中のアルコキシシラン等から得られるシリカの組成比も同様の測定方法で得ている。

It expresses with the numerical value which computed respectively the silicon atom originating in the alkoxysilane with which the functional group number contained in an application composition in this invention differs from the area of the signal by  $^{29}\text{Si}$ -NMR, and is considering it as composition ratios, such as an alkoxysilane contained in an application composition by contrasting these.

Moreover, it has also obtained the composition ratio of the silica obtained from the alkoxysilane in the insulating thin film manufactured using the application composition etc. by the similar measuring method.

【0089】

[0089]

一例として、アルコキシシランとしてテトラエトキシシラン( $\text{TEOS}$ )とジメチルジエト

As an example, it demonstrates the method of computing mol % (silica composition ratio) of Si atom of the DMDES reason in the thin film at



キシラン (DMDES) を用いた場合の薄膜中のDMDES起因のSi原子のモル% (シリカ組成比) の算出法を説明する。  
装置: JEOL-ラムダ400  
測定モード: NNE  
試料管: 外径10mm、内径3mm

the time of using a tetra ethoxysilane (TEOS) and a dimethyl diethoxysilane (DMDES) as an alkoxysilane.

Apparatus: JEOL-lambda 400

Measurement mode: NNE

Sample pipe: Outer diameter 10 mm, internal diameter 3 mm

(塗布組成物、薄膜ともD化エタノール、TMSを少量添加)

積算回数: 1300回

PD (パルスディレイ) 250秒

BF (ブロードニングファクター) 30Hz

(An application composition and a thin film are small-amount adding about D-ized ethanol and TMS)

The number of times of total: 1300 times

PD (pulse delay) 250 seconds

BF(broadening factor) 30Hz

以上の測定装置および測定条件から得られた数値を用いて以下に示す計算式より算出する。

$$\text{DMDESのモル\%} = 100 \times \frac{(D0 + D1 + D2)}{(T0 + T1 + T2 + T3 + T4) + (D0 + D1 + D2)}$$

(式中、T0、D0はそれぞれ上記の装置で原料のTEOSおよびDMDES中のエトキシ基が少なくとも一部加水分解されて水酸基となった化合物に帰属されるシグナル積分強度を表し、T1、D1はTEOSおよびDMDESの各Siの一箇所が隣接のSi原子と酸素原子を介して結合して形成される基に帰属されるシグナルの積分強度を表し、T2、D2はTEOS

It computes from the formula shown below using the numerical value acquired from the above measuring device and measurement conditions.

$$\text{Mol \% of DMDES} = 100 \times \frac{(D0 + D1 + D2)}{(T0 + T1 + T2 + T3 + T4) + (D0 + D1 + D2)}$$

(In the Formula, t0 and D0 each express the signal integrated intensity which belongs to the compound which the at least one part hydrolysis of TEOS of a raw material and the ethoxy group in DMDES was carried out with an above apparatus, and became a hydroxyl group, t1 and D1 express the integrated intensity of the signal which belongs to the group which one place of each Si of TEOS and DMDES connects together through an adjacent Si atom and an oxygen atom, and is formed, t2 and D2 express the integrated intensity of the signal which

およびDMDES中の各Siの二箇所が隣接のSi原子と酸素原子を介して結合して形成される基に帰属されるシグナルの積分強度を表し、T3はTEOS中のSiの三箇所が隣接のSi原子と酸素原子を介して結合して形成される基に帰属されるシグナルの積分強度を表し、T4はTEOS中のSiの四箇所が隣接のSi原子と酸素原子を介して結合して形成される基に帰属されるシグナルの積分強度を表す。

belongs to the group which two places of each Si in TEOS and DMDES connect together through an adjacent Si atom and an oxygen atom, and is formed, t3 expresses the integrated intensity of the signal which belongs to the group which three places of Si in TEOS connect together through an adjacent Si atom and an oxygen atom, and is formed, t4 expresses the integrated intensity of the signal which belongs to the group which four places of Si in TEOS connect together through an adjacent Si atom and an oxygen atom, and is formed.

#### 【0090】

##### (2) 比誘電率

ソリッドステートメジャーメント社製SSM495型自動水銀CV測定装置を用いて測定した。

##### (3) 膜厚測定

理学電機製RINT 2500を用いて測定した。測定条件は、発散スリット:  $1/6^\circ$ 、散乱スリット:  $1/6^\circ$ 、受光スリット: 0.15mmで検出器(シンチレーションカウンタ)の前にグラファイトモノクロメータをセットした。管電圧と管電流は、それぞれ40kVと50mAで測定したが、必要に応じて変更することができる。また、ゴニオメータの走査法は  $2\theta/\theta$  走査法で、走査ステップは  $0.02^\circ$  とした。

#### [0090]

##### (2) Dielectric constant

It measured using the solid-state measurement company make SSM495 type automatic mercury CV measuring device.

##### (3) Thickness measurement

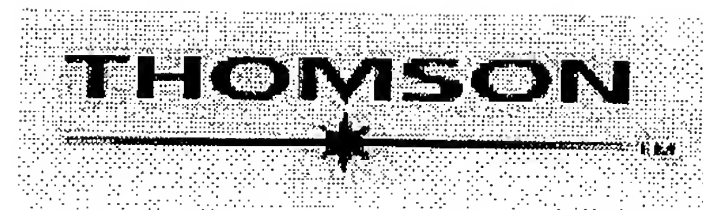
It measured using RINT 2500 made from a Rigaku electronic.

Measurement conditions set the graphite monochromator in front of the detector (scintillation counter) by divergent-slit:  $1/6$  degrees, scattering slit:  $1/6$  degrees, and reception slit: 0.15 mm.

It each measured the lamp voltage and the tube current by 40kV and 50mA.

However, it is as required changeable.

Moreover, the scanning methods of a goniometer are  $2(\theta)/(\theta)$  scanning method, and it made the scanning step into  $0.02$  degrees.



## (4) ヤングモジュラス

MTS Systems Corporation 社製ナノインデント DCM で測定した。測定方法は、バーコビッチ型のダイヤモンド製圧子を試料に押し込み、一定荷重に達するまで負荷したのちそれを除き、変位をモニターすることにより荷重-変位曲線を求めた。表面はコンタクトステイフネスが 200N/m になる条件で認識した。硬度の算出は、以下の式による。

$$H = P / A$$

ここで、P は印加した荷重であり、接触面積 A は接触深さ  $h_c$  の関数で次式により、実験的に求めた。

【0091】

【数1】

$$A = 24.5 h_c^2 + \sum_{i=0}^{i-1} m_i h_c^{1/2^i}$$

【0092】

この接触深さは圧子の変位  $h$  と次の関係にある。

$$h_c = h - \epsilon P / S$$

ここで  $\epsilon$  は 0.75、S は除荷曲線

## (4) Young modulus

It measured by the nano indenter DCM by MTS Systems Corporation.

The measuring method stuffed the Berkovich type pressurizing piece made from a diamond into the sample, and after carrying out a load until it reached the fixed load, it required for the load-displacement curve by monitoring a displacement except for it.

The contact stiffness has recognized the surface on the conditions which become 200 N/m.

Calculation of hardness is based on the following formulas.

$$H = P / A$$

Here, P is the impressed load.

By following Formula, it required for the contact area A experimentally with the function of the contact depth  $h_c$ .

[0091]

[EQUATION 1]

[0092]

This contact depth has the displacement  $h$  of a pressurizing piece, and the following relation.

$$H_c = h - (\epsilon) P / S$$

(epsilon) is 0.75 and S is the initial-stage

の初期勾配である。ヤングモジュラスの算出はスネドンの式によって求めた。

$$E_r = (\sqrt{\pi \cdot S}) / 2\sqrt{A}$$

ここで、複合弾性率  $E_r$  は次式で表される。

$$E_r = [(1 - \nu_s^2) / E_s + (1 - \nu_i^2) / E_i]^{-1}$$

ここで、 $\nu$  はポアソン比、添字  $S$  はサンプル、 $i$  は圧子を表す。本発明では  $\nu_i = 0.07$ 、 $E_i = 1141 \text{ GPa}$ 、また本材料のポアソン比は未知であるが  $\nu_s = 0.18$  としてサンプルのヤングモジュラス  $E_s$  を算出した。尚、本発明におけるヤングモジュラスは、 $0.8 \mu \sim 1.2 \mu \text{ m}$  の膜厚で測定した。(5) ガス発生量：島津製作所 TGA-50 を用いて熱重量分析 (TGA) を行い、室温から  $20^\circ \text{C}$  / 分で  $425^\circ \text{C}$  まで昇温し、 $425^\circ \text{C}$  で 60 分間保持した前後の重量減少率 (重量%) をガス発生量とした。

【0093】

#### 【実施例 1】

テトラエトキシシラン 13.2 g、ジメチルジエトキシシラン 2.0 g、エタノール 23.5 g、水 16.2 g、0.1 mol/l の硝酸 3.3 g の混合物

gradient of a unloading curve here.

Calculation of a young modulus was peevish and it calculated for it by a boss's formula.

$$E_r = (\sqrt{\pi \cdot S}) / 2\sqrt{A}$$

Here, the composite coefficient of elasticity  $E_r$  is expressed with following Formula.

$$E_r = [(1 - (\nu_s)^2) / E_s + (1 - (\nu_i)^2) / E_i]^{-1}$$

Here,  $(\nu)$  is a Poisson's ratio and Subscript  $S$  is a sample,  $i$  expresses a pressurizing piece.

In this invention, although  $(\nu)_i = 0.07$ ,  $E_i = 1141 \text{ GPa}$ , and the Poisson ratio of this material were unknown, they computed the young modulus  $E_s$  of a sample as  $(\nu)_s = 0.18$ . In addition, it measured the young modulus in this invention by 0.8 micron-1.2 micrometer film thickness.

(5) The amount of gassings : conduct a thermomechanical analyses (TGA) using Shimadzu TGA-50, and temperature\_raise from room temperature to 425 degrees C by 20 degree-C/min, it made the weight percentage reduction (weight%) before and after maintaining for 60 minutes at 425 degrees C into the amount of gassings.

[0093]

#### [EXAMPLE 1]

It adds polyethyleneglycol polypropylene glycol polyethyleneglycol (number average molecular weight 6400 and number average molecular weight of polypropylene glycol part are 3200) 3.8g, and it stirred into the blend of tetra



に、ポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールーポリエチレングリコール（数平均分子量6400、ポリプロピレングリコール部分の数平均分子量は3200）3.8gを加え、室温で5時間攪拌し反応させた。得られた本発明の塗布溶液中のジメチルジエトキシシラン由来のSi原子は17モル%であった。この溶液を6インチシリコンウェハ上に3ml滴下し、1050rpmにて60秒間回転塗布した。その後空气中120℃にて1分間、窒素雰囲気下200℃にて1時間、続いて窒素雰囲気下400℃にて1時間加熱焼成して、膜厚が0.96 $\mu$ mの多孔性シリカ薄膜を得た。得られた薄膜中の1MHzにおける比誘電率は2.17、ヤングモジュラスは5.26GPaであった。さらに、ガス発生量は2%以下であった。

【0094】

## 【比較例1】

ポリエチレングリコールーポリプロピレングリコールーポリエチレングリコールの代わりにポリエチレングリコールジメチルエーテル（数平均分子量600）3.8gを用いた以外には実施例1と同一の操作を行い、膜厚が0.77 $\mu$ mの多孔性シリカ

ethoxysilane 13.2g, dimethyl diethoxysilane 2.0g, ethanol 23.5g, 16.2g of water, and 3.3g of 0.1 mol/l nitric acid for 5 hours, and made it react to it at room temperature.

Si atom derived from the dimethyl diethoxysilane in the application solution of obtained this invention was 17 mol %.

3 ml of this solution is added dropwise on a 6 inch silicon wafer, it carried out the spin coating for 60 seconds in 1050 rpm.

After that, in air, at 120 degrees C, at 200 degrees C under nitrogen atmosphere for 1 minute, it carries out heat baking processing at 400 degrees C under nitrogen atmosphere continuously for 1 hour for 1 hour, film thickness obtained the porous silica thin film which is 0.96 micrometer.

The dielectric constant in 1MHz in the obtained thin film was 2.17, and young moduluses were 5.26GPa(s).

Furthermore, the amount of gassings was 2 % or less.

[0094]

## [COMPARATIVE EXAMPLE 1]

It performed the operation as Example 1 that it was the same besides having used polyethyleneglycol dimethyl-ether (number average molecular weight 600) 3.8g instead of polyethyleneglycol polypropylene glycol polyethyleneglycol, and film thickness obtained the porous silica thin film which is 0.77 micrometer.



薄膜を得た。得られた薄膜の1 MHzにおける比誘電率は3.11、ヤングモジュラスは3.16 GPaであり、実施例1と比較して誘電率は高く、機械強度は低いという結果であった。

The dielectric constant in 1MHz of the obtained thin film is 3.11, and young moduluses are 3.16GPa(s).

It was the result of saying that a dielectric constant is high compared with Example 1, and a mechanical strength is low.

【0095】

[0095]

【比較例2】

[COMPARATIVE EXAMPLE 2]

実施例1においてジメチルジエトキシシランを使わない以外は実施例1と同様の操作で、本比較例の塗布液を調製した。得られた薄膜の膜厚は0.85  $\mu$ m、比誘電率は4.55と大きく、絶縁薄膜としては不適であることが分かった。

Except not using a dimethyl diethoxysilane in Example 1, it is the operation similar to Example 1, and prepared the applied liquid of this Comparative Example.

The film thickness of the obtained thin film found that it was as large as 4.55 and 0.85 micrometer and a dielectric constant were unsuitable as an insulated thin film.

【0096】

[0096]

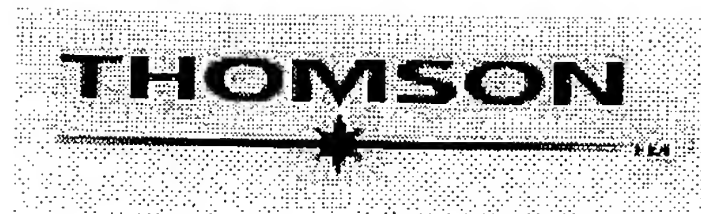
【実施例2～7】

[EXAMPLE 2-7]

テトラエトキシシラン1.74g、ジメチルジエトキシシラン0.26g、エタノール3.1g、水2.1g、0.1mol/lの硝酸0.43gの混合物に、種々の混合比をもつポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール（数平均分子量6400、ポリプロピレングリコール部分の数平均分子量は3200）（a）とポリエチレングリコールジメチルエーテル（数平均分子量600）（b）の混合物0.

It adds 0.50g of blends with various mix ratio of polyethyleneglycol polypropylene glycol polyethyleneglycol (number average molecular weight 6400 and number average molecular weight of polypropylene glycol part are 3200) (a), and polyethyleneglycol dimethyl-ether (number average molecular weight 600) (b), and it stirred into the blend of tetra ethoxysilane 1.74g, dimethyl diethoxysilane 0.26g, ethanol 3.1g, 2.1g of water, and 0.43g of 0.1 mol/l nitric acid for 5 hours, and made it react to it at room temperature.

All Si atoms derived from the dimethyl diethoxysilane in the obtained application



5.0 gを加え、室温で5時間攪拌し反応させた。得られた塗布溶液中のジメチルジエトキシシラン由来のSi原子はすべて16モル%であった。次に各溶液を6インチシリコンウェハ上に3ml滴下し、1050rpmにて60秒間回転塗布した。

#### 【0097】

その後、空气中120℃にて1分間、窒素雰囲気下200℃にて1時間、続いて窒素雰囲気下400℃にて1時間加熱焼成して、種々の多孔性シリカ薄膜を得た。該薄膜の諸物性は表(1)に示される通り、いずれも比誘電率は2.5以下、ヤングモジュラスは5GPa以上であった。また、ガス量はすべて1%未満であった。すなわち、用いた有機ポリマーのうちポリエーテルブロックコポリマーが占める割合が小さくても、その効果が発現することが示された。

#### 【0098】

##### 【実施例8～12】

テトラエトキシシラン13.2g、ジメチルジエトキシシラン2.0g、エタノール23.5g、水16.2g、0.1mol/lの硝酸3.3gの混合物に、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポ

solution were 16 mol %.

Next, 3 ml of each solution was added dropwise on the 6 inch silicon wafer, and it carried out the spin coating for 60 seconds in 1050 rpm.

#### [0097]

After that, it carried out heat baking processing at 400 degrees C under nitrogen atmosphere continuously in air in 200 degrees C for 1 minute by 120 degrees C for 1 hour for 1 hour, and obtained the various porous silica thin film. The dielectric constant was 2.5 or less and the young modulus of all was 5 or more GPa as many physical properties of this thin film were shown in table (1).

Moreover, all capacity was 1 % less.

That is, even if the ratio that a polyether block copolymer occupies among the used organic polymers was small, it was shown that the effect expresses.

#### [0098]

##### [EXAMPLE 8-12]

It adds polyethyleneglycol polypropylene glycol polyethyleneglycol (number average molecular weight 6400 and number average molecular weight of polypropylene glycol part are 3200) 3.8g, and it stirred into the blend of tetraethoxysilane 13.2g, dimethyl diethoxysilane 2.0g, ethanol 23.5g, 16.2g of water, and 3.3g of

リエチレングリコール（数平均分子量6400、ポリプロピレングリコール部分の数平均分子量は3200）3.8gを加え、室温で5時間攪拌し反応させた。その後50℃、50mmHgにてエタノールを留去し、19.0gまで濃縮した後、0.48gずつ小分けし、水0.1g、種々の溶媒3.8gを加えた。得られた溶液のジメチルジメトキシシラン由来のSi原子は17モル%であった。これら各溶液を6インチシリコンウェハ上に3ml滴下し、1050rpmにて60秒間回転塗布した。その後空气中120℃にて1分間、窒素雰囲気下200℃にて1時間、続いて窒素雰囲気下400℃にて1時間加熱焼成して、種々の多孔性シリカ薄膜を得た。該薄膜の諸物性は表（2）に示される通り、いずれも比誘電率は2.4以下でヤングモジュラスは極めて高かった。さらにガス発生量はすべて2%未満であった。

0.1 mol/l nitric acid for 5 hours, and made it react to it at room temperature.

After distilling ethanol in 50 degrees C and 50 mmHg after that and concentrating to 19.0g, it packaged 0.48g at a time, and added 0.1g of water, and 3.8g of various solvent.

Si atom derived from the dimethyl dimethoxysilane of the obtained solution was 17 mol %.

3 ml of each these solution was added dropwise on the 6 inch silicon wafer, and it carried out the spin coating for 60 seconds in 1050 rpm.

After that, in air, at 120 degrees C, for 1 minute, it continues at 200 degrees C under nitrogen atmosphere for 1 hour, and is at 400 degrees C under nitrogen atmosphere, it carried out heat baking processing for 1 hour, and obtained the various porous silica thin film.

As many physical properties of this thin film being shown in table (2), all are dielectric constants, the young modulus was extremely high at 2.4 or less.

Furthermore, all the amounts of gassings were 2 % less.

#### 【0099】

#### [0099]

#### 【実施例13】

テトラエトキシシラン1.0g、ジメチルジエトキシシラン0.28g、エタノール2.35g、水1.6g、0.1mol/lの硝酸0.33gの混合物に、

#### [EXAMPLE 13]

It adds polyethyleneglycol polypropylene glycol polyethyleneglycol (number average molecular weight 6400 and number average molecular weight of polypropylene glycol part are 3200) 0.38g, and it stirred into the blend of tetra

ポリエチレングリコール-ポリ  
プロピレングリコール-ポリエ  
チレングリコール (数平均分子  
量 6400、ポリプロピレング  
リコール部分の数平均分子量は  
3200) 0.38 g を加え、  
室温で 5 時間攪拌し反応させ  
た。得られた溶液のジメチルジ  
エトキシシラン由来の Si 原子  
は 2.6 モル% であった。この溶  
液を 6 インチシリコンウェハ上  
に 3 ml 滴下し、1050 rpm  
にて 60 秒間回転塗布した。  
その後空气中 120°C にて 1 分  
間、窒素雰囲気下 200°C にて  
1 時間、続いて窒素雰囲気下 4  
00°C にて 1 時間加熱焼成し  
て、膜厚が 0.85  $\mu$ m の多孔  
性シリカ薄膜を得た。得られた  
薄膜の 1 MHz における比誘電  
率は 2.24、ヤングモジュラ  
スは 5.60 GPa であった。  
さらにガス発生量は 2% 未満で  
あった。

ethoxysilane 1.0g, dimethyl diethoxysilane  
0.28g, ethanol 2.35g, 1.6g of water, and 0.33g  
of 0.1 mol/l nitric acid for 5 hours, and made it  
react to it at room temperature.

Si atom derived from the dimethyl  
diethoxysilane of the obtained solution was 26  
mol %.

3 ml of this solution was added dropwise on the  
6 inch silicon wafer, and it carried out the spin  
coating for 60 seconds in 1050 rpm.

After that, it is in air, at 120 degrees C, at 200  
degrees C under nitrogen atmosphere for 1  
minute, at 400 degrees C under nitrogen  
atmosphere continuously for 1 hour, it carries  
out heat baking processing for 1 hour, film  
thickness obtained the porous silica thin film  
which is 0.85 micrometer.

The dielectric constant in 1MHz of the obtained  
thin film was 2.24, and young moduluses were  
5.60GPa(s).

Furthermore, the amount of gassings was 2 %  
less.

### 【0100】

### [0100]

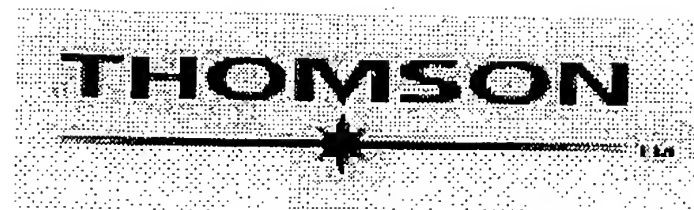
### 【比較例 3】

ポリエチレングリコール-ポリ  
プロピレングリコール-ポリエ  
チレングリコールの代わりにポ  
リエチレングリコールジメチル  
エーテル (数平均分子量 600)  
0.38 g を用いた以外には実  
施例 13 と同一の操作を行い、  
膜厚が 0.79  $\mu$ m の多孔性シ

### [COMPARATIVE EXAMPLE 3]

It performed the operation as Example 13 that it  
was the same besides having used  
polyethyleneglycol dimethyl-ether (number  
average molecular weight 600) 0.38g instead of  
polyethyleneglycol polypropylene glycol  
polyethyleneglycol, and film thickness obtained  
the porous silica thin film which is 0.79  
micrometer.





リカ薄膜を得た。得られた薄膜の1MHzにおける比誘電率は2.54、ヤングモジュラスは2.50GPaであり、実施例13と比較して誘電率は高く、機械強度は低いという結果であった。

The dielectric constant in 1MHz of the obtained thin film is 2.54, and young moduluses are 2.50GPa(s).

It was the result that a dielectric constant is high compared with Example 13, and a mechanical strength is low.

【0101】

[0101]

【実施例14】

[EXAMPLE 14]

テトラエトキシシラン34.7g、エタノール61.8g、水42.6g、0.1mol/lの硝酸8.8gを50℃にて攪拌しながら、トリメチルエトキシシラン1.0gのエタノール(9.3g)溶液を1時間かけて滴下した。得られた溶液のうち52.7gをとり、乳酸エチル25gを添加し、50℃、50mmHgにて溶媒を留去し、25.9gまで濃縮した後、水0.60g、乳酸エチル3.2gを加えた。この溶液のうち5gを小分けし、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコール(数平均分子量6400、ポリプロピレングリコール部分の数平均分子量は3200)0.6gを加えて溶解させ、本発明の塗布溶液を得た。この溶液中のトリメチルエトキシシラン由来のSi原子は5モル%であった。

The trimethyl ethoxysilane 1.0g ethanol (9.3g) solution was added dropwise over 1 hour, stirring tetra ethoxysilane 34.7g, ethanol 61.8g, 42.6g of water, and 8.8g of 0.1 mol/l nitric acid at 50 degrees C.

It takes 52.7g of the obtained solution, and adds 25g of ethyl lactates, it distils the solvent in 50 degrees C and 50 mmHg, after concentrating to 25.9g, it added 0.60g of water, and 3.2g of ethyl lactates.

It packages 5g of this solution, it adds polyethyleneglycol polypropylene glycol polyethyleneglycol (number average molecular weight 6400 and number average molecular weight of polypropylene glycol part are 3200) 0.6g, and makes it dissolve.

It obtained the application solution of this invention.

Si atom derived from the trimethyl ethoxysilane in this solution was 5 mol %.

## 【0102】

次のこの溶液を6インチシリコンウェハ上に3ml滴下し、1050rpmにて60秒間回転塗布した。その後空气中120℃にて1分間、窒素雰囲気下200℃にて1時間、続いて窒素雰囲気下400℃にて1時間加熱焼成して、膜厚が1.13  $\mu\text{m}$ の多孔性シリカ薄膜を得た。得られた薄膜の1MHzにおける比誘電率は2.28、ヤングモジュラスは4.94 GPaであった。ガス発生量は2%未満であった。

## [0102]

The 3 ml of this solution as follows is added dropwise on a 6 inch silicon wafer, it carried out the spin coating for 60 seconds in 1050 rpm.

After that, in air, at 120 degrees C, at 200 degrees C under nitrogen atmosphere for 1 minute, at 400 degrees C under nitrogen atmosphere continuously for 1 hour, it carries out heat baking processing for 1 hour, film thickness obtained the porous silica thin film which is 1.13 micrometer.

The dielectric constant in 1MHz of the obtained thin film was 2.28, and young moduluses were 4.94GPa(s).

The amount of gassings was 2 % less.

## 【0103】

## 【比較例4】

ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール-ポリエチレングリコールの代わりにポリエチレングリコールジメチルエーテル(数平均分子量600)0.6gを用いた以外には実施例14と同一の操作を行い、膜厚が0.94  $\mu\text{m}$ の多孔性シリカ薄膜を得た。得られた薄膜の1MHzにおける比誘電率は2.39、ヤングモジュラスは2.38 GPaであり、実施例14と比較して誘電率は同程度であるが、機械強度は低いという結果であった。

## [0103]

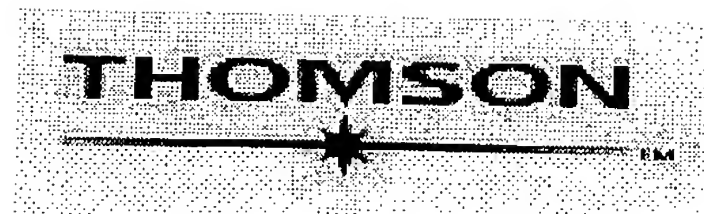
## [COMPARATIVE EXAMPLE 4]

It performed the operation as Example 14 that it was the same besides having used polyethyleneglycol dimethyl-ether (number average molecular weight 600) 0.6g instead of polyethyleneglycol polypropylene glycol polyethyleneglycol, and film thickness obtained the porous silica thin film which is 0.94 micrometer.

The dielectric constant in 1MHz of the obtained thin film is 2.39, and young moduluses are 2.38GPa(s).

Compared with Example 14, the dielectric constant is comparable.

However, it was the result of saying that a mechanical strength is low.



【0104】

[0104]

## 【比較例5】

テトラメトキシシラン 101.3 g、メチルトリメトキシシラン 203.0 g、ジメチルジメトキシシラン 97.3 g、プロピレングリコールモノプロピルエーテル 559.3 g、メチル-n-ペンチルケトン 239.7 g の混合溶液に、マレイン酸 1.0 g を水 157.7 g に溶かした水溶液を室温で 1 時間かけて滴下した。混合物の滴下終了後、さらに 60℃ で 2 時間反応させたのち、減圧下で全溶液量 1,000 g となるまで濃縮し、固形分含有量 20% のポリシロキサソールを得た。尚、この場合の固形分濃度は、シリカ前駆体が完全に加水分解および縮合反応したものをシリカの固形分として計算した。

## [COMPARATIVE EXAMPLE 5]

The aqueous solution which dissolved 1.0g of maleic acid in 157.7g of water was added dropwise at the mixed solution (tetramethoxysilane 101.3 g, methyl trimethoxysilane 203.0g, di methyl dimethoxysilane 97.3g, propylene-glycol mono propyl ether 559.3g, and methyl-n- pentyl ketone 239.7g) over 1 hour at room temperature.

It concentrates after making it react at 60 degrees C after completion of dripping for 2 hours moreover a mixture until it becomes the total amount of solutions of 1,000g under reduced pressure, obtained polysiloxanesol of 20% of solid-content contents.

In addition, solid-content concentration in this case, the silica precursor is completely.

It calculated the thing which hydrolysis and a condensing reaction carried out as a solid content of a silica.

【0105】

[0105]

上記で得たポリシロキサソール 100 g (固形分 20 g) に、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンブロックコポリマー (三洋化成 (株) 製、ニューポール 61 [HO-PEO 2 -PPO30-PEO2-OH 相当] 3.5 g を添加し膜形成用組成物を得た。得られた膜形成用組成物を 8 イ

To the polysiloxanesol obtained above 100g (20g of solid contents), polyoxyethylene-polyoxypropylene-polyoxyethylene block copolymer (it added the Sanyo-Kasei make and [equivalent for new pole 61HO-PEO 2-PPO30-PEO2-OH] 3.5g, and obtained the composition for membrane formation.)

It applies the obtained composition for film formation with a spin coat method on a 8 inch silicon wafer, in atmospheric air, it is 80 degrees

ンチシリコンウエハ上にスピ  
コート法により塗布し、大気中  
80℃で5分間、次いで窒素下  
200℃で5分間加熱したの  
ち、さらに真空下で340℃、  
360℃、380℃の順でそれ  
ぞれ30分間ずつ加熱し、さら  
に真空下425℃で1時間加熱  
し、無色透明の膜を形成した。  
得られた薄膜の比誘電率は2.  
4、ヤングモジュラスは3.2  
GPaであった。また、ガス発  
生量は2%より多かった。

C and is for 5 minutes, subsequently, after  
heating for 5 minutes at 200 degrees C under  
nitrogen, moreover in vacuum, in order of 340  
degrees C, 360 degrees C, and 380 degrees C,  
respectively

Heating every 30 minutes, furthermore, it  
heated at 425 degrees C under vacuum for 1  
hour, and formed the colorless and transparent  
membrane.

The dielectric constant of the obtained thin film  
was 2.4, and young moduluses were  
3.2GPa(s).

Moreover, there were more amounts of  
gassings than 2%.

【0106】

[0106]

【表1】

[TABLE 1]

実施例	a/b (重量比)	膜厚 / $\mu\text{m}$	比誘電率	ヤングモジュラス / GPa	ガス量
2	0.3/7.7	0.74	2.4	5.14	<1%
3	0.5/7.5	0.70	2.4	5.14	<1%
4	1/7	0.76	2.3	5.22	<1%
5	2/6	0.77	2.3	5.82	<1%
6	3/5	0.82	2.3	5.00	<1%
7	5/3	0.86	2.3	5.92	<1%

Example Weight ratio Film thickness Dielectric constant Young  
modulus Capacity

【0107】

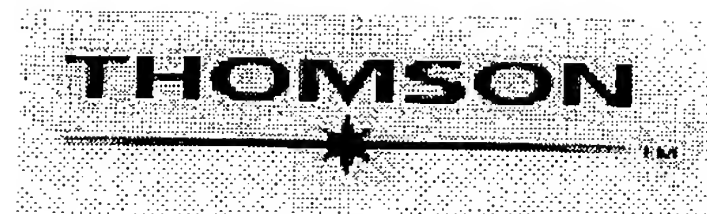
[0107]

【表2】

[TABLE 2]

実施例	溶媒	膜厚 / $\mu\text{m}$	比誘電率	ヤングモジュラス / GPa	ガス量
8	エタノール	0.84	2.20	4.92	<2%
9	プロピレングリコールメ チルエーテル	1.17	2.20	4.42	<2%
10	シクロペンタノン	1.30	2.20	4.20	<2%
11	乳酸エチル	1.20	2.20	4.96	<2%
12	プロピレングリコールメ チルエーテルアセート	1.65	2.30	4.44	<2%





Example modulus	Solvent Capacity	Film thickness	Dielectric constant	Young
--------------------	---------------------	----------------	---------------------	-------

【0108】

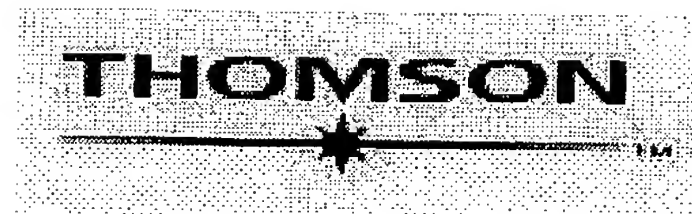
[0108]

## 【発明の効果】

本発明による多孔性シリカ薄膜は、比誘電率が十分に低く安定で、半導体素子の銅配線工程におけるCMP工程に十分耐え、かつビア形成時の汚染ガス発生量の少ない、LSI多層配線用基板や半導体素子の絶縁膜用として最適である。

## [ADVANTAGE OF THE INVENTION]

A dielectric constant is low enough and stable, and the porous silica thin film by this invention bears enough the CMP process in the copper-wiring process of a semiconductor element, and is the optimal as an object for the insulation film of the base plate for LSI multilayer interconnections with less contamination gassing amount at the time of beer formation, or a semiconductor element.



## THOMSON DERWENT TERMS AND CONDITIONS

*Thomson Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.*

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["THOMSONDERWENT.COM"](http://THOMSONDERWENT.COM) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)